



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年10月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-310289

出 願 人

Applicant(s):

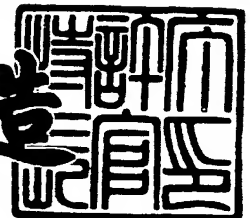
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
FEB 20 2002
TC 1700

2001年12月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3111138

【書類名】	特許願
【整理番号】	A000104976
【提出日】	平成13年10月 5日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	G03C 1/07 G03C 1/035
【発明の名称】	修飾ゼラチン、これを用いたハロゲン化銀写真乳剤および写真感光材料
【請求項の数】	9
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】	柳 輝一
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】	桜沢 守
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】	竹田 直弘
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】	丸山 陽一
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】	高田 勝之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-397237

【出願日】 平成12年12月27日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 78191

【出願日】 平成13年 3月19日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-102468

【出願日】 平成13年 3月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 修飾ゼラチン、これを用いたハロゲン化銀写真乳剤および写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ゼラチンと、(B) メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成し得る化合物と、を反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン 100 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であることを特徴とする修飾ゼラチン。

【請求項 2】 下記一般式 (I) で表される修飾ゼラチン。

【化 1】



式中、Gel はゼラチンを表す。L¹ はゼラチン中に存在する -C(=O)O-、-NH-、-N=、-N<、-O-、-S-、-NH-C(=NH₂⁺)NH- 又は -NH-C(=NH)NH- から選ばれる基である。L² は 2 価または 3 価の連結基を表す。Z は含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。n は 1 または 2 である。ただし、-L²-Z-SH で表される修飾基の導入量はゼラチン 100 g に対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【請求項 3】 粒子の全投影面積の 50% 以上が下記の (a) ないし (d) を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、請求項 1 または 2 に記載の修飾ゼラチンを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

- (a) 平行な主平面が (1 1 1) 面、
- (b) アスペクト比が 2 以上、
- (c) 転位線を 1 粒子当たり 10 本以上を含む、
- (d) 塩化銀含有率が 10 モル% 未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子。

【請求項 4】 粒子の全投影面積の 50% 以上が下記の (a)、(d) および (e) を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、請求項 1 または 2 に記載の修飾ゼラチン

を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(a) 平行な主平面が (1 1 1) 面、

(d) 塩化銀含有率が 1 0 モル % 未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、

(e) 六角形ハロゲン化銀粒子で、その頂点部および／または側面部および／または主平面部に 1 粒子当たり少なくとも 1 個のエピタキシャル接合を有する。

【請求項 5】 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が、円相当径が 0. 6 μ m 以上、粒子厚みが 0. 2 μ m 未満で、かつ平行な主平面が (1 1 1) 面である平板状ハロゲン化銀粒子で占められ、請求項 1 又は 2 に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 6】 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記 (b)、(d) および (g) を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、請求項 1 または 2 に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(b) アスペクト比が 2 以上、

(d) 塩化銀含有率が 1. 0 モル % 未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、

(g) 平行な主平面が (1 0 0) 面である。

【請求項 7】 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記 (b)、(h) および (i) を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、請求項 1 または 2 に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(b) アスペクト比が 2 以上、

(h) 平行な主平面が (1 1 1) 面もしくは (1 0 0) 面、

(i) 少なくとも 8 0 モル % の塩化銀を含有する平板状ハロゲン化銀粒子である。

【請求項 8】 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記 (j)、(k) および (m) を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、請求項 1 または 2 に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(j) ハロゲン化銀粒子の円相当径が 2 μ m 以上、

(k) アスペクト比が 1 0 以上、

(m) 個々の粒子の平均 A g I 含有量が 5 モル % 以上、である。

【請求項 9】 請求項 1 または 2 に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、修飾ゼラチン、より具体的には含窒素芳香族環を含む化合物により修飾されたゼラチンに関する。本発明はさらに、上記修飾ゼラチンを含有するハロゲン化銀写真乳剤の凝集安定性を改良し、高感度で粒状性に優れるハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いるハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゼラチンは写真化学工業において長い間利用されており、ゼラチンが写真システムにおいて果たしている役割は多岐にわたっている。ゼラチンの役割が多岐に渡る理由としては、ゼラチンが優れた保護コロイド性、ゾルーゲル変換性、イオン透過性、適度な吸湿、保水性などの優れた特性を有すると同時に化学反応サイトを有することにより、分子間架橋や写真有用基との結合能力を同時に備えているためであるが、更なる性能の向上が求められている。その方法として、一部を合成高分子で置換する方法とゼラチン自身に修飾（写真有用基の結合）を加える方法がある。ゼラチンの修飾については、ゼラチンの主ペプチド鎖のペンダントあるいはブランチのアミン部分あるいはカルボン酸部分を利用して修飾する方法が一般的であり、種々の方法が提案されている。例えば、我孫子義弘他編「にかわとゼラチン」丸善(1987)、米国特許第4,978,607号明細書、特開平6-73341号公報などには様々なゼラチン修飾法が提案されている。

【0003】

平板状ハロゲン化銀粒子に関してはすでに米国特許第4434226号、同4439520号、同4414310号、同4433048号、同4414306号、同4459353号等にその製法、および使用技術が開示されている。アスペクト比の高い平板粒子を用いれば、平板粒子の比表面積が大きくなるので、上

記の平板粒子の利点を有効活用することができる。即ち、より大きな表面積を有する平板粒子に、より多くの増感色素を吸着させることによって、1粒子当たりの光の吸収量を増大させ、高感度化を達成することができる。このように、より高いアスペクト比の平板粒子を用いて、より多くの色素を吸着させることによって高感度化が可能となるが、その際、凝集という大きな問題が発生する。凝集とは、2つ以上の平板粒子が集まって、平板粒子の主表面同士が合着して二次粒子を形成する現象で、平板粒子のアスペクト比が高いほど、吸着色素量が多いほど、即ち、吸着色素の粒子表面の被覆率が高いほど起こり易い。この凝集は、粒状性の悪化、現像後の濃度低下、カブリの上昇等の写真性能の低下を引き起こす。

【0004】

従来から、平板粒子の凝集防止については、多くの検討がなされてきた。例えば、Pierre Glafkides, "Chimie et Physique Photographiques" (5th. ed., l'Usine, Paris, 1987)には、粒子形成中に強く攪拌すること、温度を上げること、硝酸銀溶液を希釈すること、あるいはある程度までゼラチン含量を増やすことで凝集を軽減できることが記載されている。しかしながら、高感度ハロゲン化銀乳剤の製造適性への要求はいっそう高まっており、特に高感度を得るために、より高いアスペクト比の平板粒子を含有する乳剤に関しては、従来の技術では十分満足できる結果が得られなくなっている。

【0005】

平板粒子の凝集改良の別手段として、ゼラチンの保護コロイド性を高める検討がなされている。例えば、欧州特許第603804号明細書には、鎖長を伸ばした酸処理ゼラチンが開示されている。該特許では酸処理ゼラチンがアルカリ処理ゼラチンに比べ、低分子量成分が多いので、その欠点をゼラチン分子鎖を架橋することによりなくそうとするものである。その際、架橋剤はゼラチンのアミノ基同士を架橋する架橋剤、例えばbis-(vinyl sulfonyl)化合物が用いられている。酸処理ゼラチンはハロゲン化銀乳剤粒子の形成およびその化学増感において、アルカリ処理ゼラチンに比べ還元性が強くまた不純物も多いため、好ましい写真的特性が得られないという欠点を有している。特開平5-113618号公報には、高分子量成分を12%以上含むゼラチンを含有する平板状ハロゲン化銀乳剤の

凝集防止技術が、および特開平11-237704号公報には、分子量280,000以上の高分子量成分を30%以上含むゼラチンの存在下で製造される平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法が開示されている。

【0006】

修飾ゼラチンを用いたハロゲン化銀粒子の凝集抑制としてはラテックスと共有結合したゼラチン（特開平7-152103）などが提案されてる。

【0007】

しかしながら、これらの技術は、平板粒子の凝集防止に対してある程度の改良効果を示すものの、その効果はまだ十分なものとは言えなかった。

【0008】

一方、メルカプトアゾール基はハロゲン化銀へ強く吸着すると同時に保存性を改良することが知られており、例えばT. H. James「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS 第4版」マクミラン出版、ニューヨーク、1章III節（1977年）などに記載されており、メルカプトアゾール基をゼラチンへ導入することによりハロゲン化銀写真感光材料の保存性を改良することが特開平3-37643号公報、同4-226449号公報などで開示されている。しかし本発明者らによると、特開平3-37643号公報の実施例にある修飾ゼラチンは、平板状粒子においては粒状性が悪化するという問題が発生し、改良が強く求められていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は平板状ハロゲン化銀乳剤の凝集を抑制することができる修飾ゼラチンを提供することにある。本発明の第二の目的は、上記修飾基を導入したゼラチンをハロゲン化銀写真感光材料に用いることにより、高感度でかつ粒状性に優れ、経時による写真性変動の少ないハロゲン化銀写真乳剤及びこれを含むハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、メルカプト基を有

する含窒素芳香族環を含む修飾基をゼラチンに対して特定の割合で導入した修飾ゼラチンを用いることにより優れた写真感光材料を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

(1) (A) ゼラチンと、(B) メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成し得る化合物と、を反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン100g当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であることを特徴とする修飾ゼラチン。

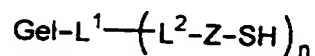
【0012】

(2) 下記一般式(I)で表される修飾ゼラチン。

【0013】

【化2】

一般式 (I)



【0014】

式中、Gelはゼラチンを表す。 L^1 はゼラチン中に存在する $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{N}<$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH}_2^+)\text{NH}-$ 又は $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}-$ から選ばれる基である。 L^2 は2価または3価の連結基を表す。Zは含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。nは1または2である。ただし、 $-\text{L}^2-\text{Z}-\text{SH}$ で表される修飾基の導入量はゼラチン100gに対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

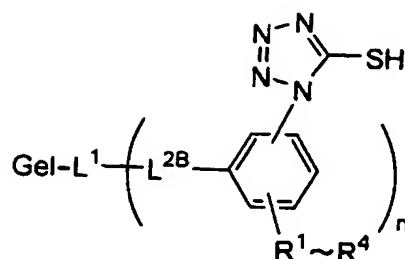
【0015】

(3) 下記一般式(II)で表される(2)に記載の修飾ゼラチン。

【0016】

【化 3】

一般式 (II)



【0 0 1 7】

式中、Gelはゼラチンを表す。L¹はゼラチン中に存在する-C(=O)O-、-NH-、-N=、-N<、-O-、-S-、-NH-C(=NH₂⁺)NH-又は-NH-C(=NH)NH-から選ばれる基である。L²Bは2価または3価の連結基を表す。R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。nは1または2である。括弧内に表される修飾基の導入量はゼラチン100gに対して1.0×10⁻⁶モル以上2.0×10⁻³モル以下である。

【0 0 1 8】

(4) 要件(C)を満足することを特徴とする(1)ないし(3)のいずれか1項に記載の修飾ゼラチン。

【0 0 1 9】

(C) 該ゼラチンがPAGI法に準じて測定された分子量分布において、分子量約200万以上の高分子量成分が3%以上30%以下、かつ分子量約10万以下の低分子量成分が55%以下の範囲にある。

【0 0 2 0】

(5) 粒子の全投影面積の50%以上が下記の(a)ないし(d)を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の修飾ゼラチンを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 2 1】

- (a) 平行な主平面が(111)面、
- (b) アスペクト比が2以上、

- (c) 転位線を1粒子当り10本以上を含む、
- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子。

【0022】

(6) 粒子の全投影面積の50%以上が下記の(a)、(d)および(e)を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0023】

- (a) 平行な主平面が(111)面、
- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、
- (e) 六角形ハロゲン化銀粒子で、その頂点部および／または側面部および／または主平面部に1粒子当り少なくとも1個のエピタキシャル接合を有する。

【0024】

(7) 粒子の全投影面積の50%以上が、円相当径が $0.6\mu\text{m}$ 以上、粒子厚みが $0.2\mu\text{m}$ 未満で、かつ平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子で占められ、(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0025】

(8) 前記平板状ハロゲン化銀粒子の粒子厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(7)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0026】

(9) 前記平板状ハロゲン化銀粒子が、少なくとも1種の晶相制御剤の存在下で主平面を(111)面に制御されたことを特徴とする(7)または(8)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

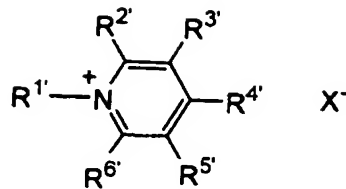
【0027】

(10) 前記晶相制御剤が下記一般式(III)、(IV)または(V)で表される化合物であることを特徴とする(9)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0028】

【化 4】

一般式 (III)



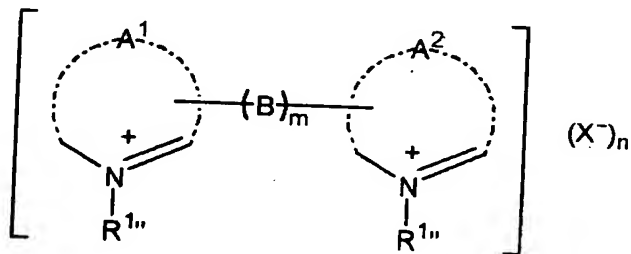
【0029】

一般式 (III) 中、 $R^{1'}$ はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表わし、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ および $R^{6'}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表わす。 $R^{2'}$ と $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ 、 $R^{4'}$ と $R^{5'}$ および $R^{5'}$ と $R^{6'}$ はそれぞれ縮環してもよい。ただし、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ および $R^{6'}$ のうち少なくとも一つはアリール基を表わす。 X^- は対アニオンを表わす。

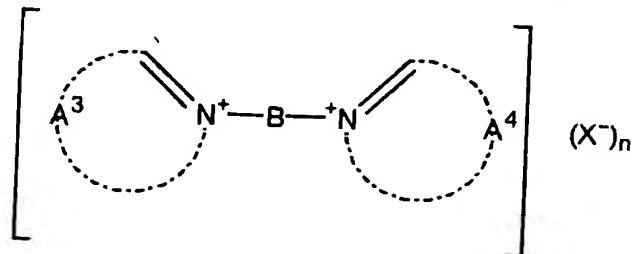
【0030】

【化 5】

一般式 (IV)



一般式 (V)



【0031】

一般式 (IV) および (V) 中、 A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 はそれぞれ独立に含窒素ヘテロ環を完成させるための非金属原子群を表わし、 B は 2 価の連結基を

表わす。mは0または1を表わす。 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ はそれぞれ独立してアルキル基を表わし、 X^- はアニオンを表わす。nは0、1または2を表わし、分子内塩のときはnは0または1である。

【0032】

(11) 粒子の全投影面積の50%以上が下記(b)、(d)および(g)を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0033】

- (b) アスペクト比が2以上、
- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、
- (g) 平行な主平面が(100)面である。

【0034】

(12) 粒子の全投影面積の50%以上が下記(b)、(h)および(i)を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0035】

- (b) アスペクト比が2以上、
- (h) 平行な主平面が(111)面もしくは(100)面、
- (i) 少なくとも80モル%の塩化銀を含有する平板状ハロゲン化銀粒子である。

【0036】

(13) 粒子の全投影面積の50%以上が下記(j)、(k)および(m)を満たすハロゲン化銀粒子で占められ、(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0037】

- (j) ハロゲン化銀粒子の円相当径が $2\mu m$ 以上、
- (k) アスペクト比が10以上、
- (m) 個々の粒子の平均AgI含有量が5モル%以上、である。

【 0 0 3 8 】

(14) 支持体上に(5)ないし(11)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する感光性層を少なくとも一つ有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 3 9 】

(15) 前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がさらに下記(j)を満たし、前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の80%以上が粒子投影部の中心から50%以内に転位線が存在しない粒子であることを特徴とする(14)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 4 0 】

(j) ハロゲン化銀粒子の円相当径が $2\mu\text{m}$ 以上。

【 0 0 4 1 】

(16) 前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、粒子の形成時に沃化物イオン放出剤を用いて沃化物イオンを急激に生成せしめながら形成する工程を含む製法により調製されたものであることを特徴とする(14)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 4 2 】

(17) 前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、粒子の形成時にその形成が行われている容器中に沃化銀微粒子を添加する工程を含む製法により調製されたものであることを特徴とする(14)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 4 3 】

(18) 前記沃化銀微粒子の形成が、ハロゲン化銀粒子形成の行われている反応容器外で形成されることを特徴とする(17)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 4 4 】

(19) 前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、粒子の形成時に、少なくとも全銀量の30%の粒子形成が該ハロゲン化銀粒子の存在する容器中にそれとは別の容器で形成されたハロゲン化銀微粒子を添

加することにより行われることを特徴とする（１４）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 4 5 】

（２０） 前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の５０％以上が還元増感された乳剤であることを特徴とする（１４）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 4 6 】

（２１）（１）ないし（４）のいずれか１項に記載の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 4 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施方法および実施態様について詳細に説明する。本明細書において「～」はその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

【 0 0 4 8 】

本発明は、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含む修飾基を、ゼラチンに対して特定の割合で導入することにより、優れた写真感光材料を作製するのに有効なゼラチンを得ることできるという知見に基づくものである。

【 0 0 4 9 】

本発明で用いる（Ａ）ゼラチンの種類は特に限定されない。ゼラチンの主要な供給源としては、豚、牛類の皮と骨等が挙げられるが、好ましくは、牛骨から生産されるゼラチンである。その処理方法としては酸処理、アルカリ（石灰）処理、などが挙げられ、これらのいずれも用いることができるが、より好ましくはアルカリ（石灰）処理ゼラチンである。ゼラチンは、ゼラチン中の化学反応性基が残存していれば、他の官能基で修飾されていてもよい。例えばビスー（ビニルスルホン）化合物またはカルボキシル基を活性化し、ゼラチンを架橋し得る化合物を用いて製造された水可溶性鎖延長ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、ピロメリット化ゼラチン、酵素処理低分子量ゼラチン（分子量２０００～１０万）等が挙げられ、これらを２種類以上混合してもよ

い。

【 0 0 5 0 】

本発明におけるゼラチンの成分の比率、すなわち分子量分布は国際的に決められた P A G I 法に準じて、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法（以下「G P C 法」と記す）で測定したものである。この方法に関しては大野隆司、小林裕幸、水澤伸也、“日本写真学会誌”、4 7 巻 4 号、1 9 8 4 年、2 3 7 ~ 2 4 7 頁等に詳述されている。

【 0 0 5 1 】

本発明に係わるゼラチンの分子量分布の測定条件を下記に示す。

【 0 0 5 2 】

（測定条件）

カラム：Shodex Asahipak GS-620 7G(8mmI.D.×500mm)×2

ガードカラム：Shodex Asahipak GS-1G 7B

溶離液：0. 1 ミリモル／リットルのりん酸二水素カリウム溶液と

0. 1 ミリモル／リットルのりん酸水素二ナトリウム溶液の等量混合液

流速：1. 0 ミリリットル／分

カラム温度：5 0 ℃

検出：U V 2 3 0 n m

サンプル濃度：0. 2 m a s s %

注入量：1 0 0 マイクロリットル

横軸にリテンションタイム(Retention Time)、縦軸に吸光度をとって得られる G P C 曲線は、まず排除限界のピークが現われ、次にゼラチンの β 成分、 α 成分のピークが現われ、さらにリテンションタイムが長くなるにつれて裾を引くような形になる。

【 0 0 5 3 】

本発明における分子量約 2 0 0 万以上の高分子量成分の占める割合は、排除限界のピークの面積の全体に占める割合を算出することにより求める。具体的には、リテンションタイム 1 7 分位に現われる G P C 曲線の極小点から横軸に対して

垂線を引き、その垂線より高分子量側の部分（高分子量成分）の面積の全体の面積に占める割合を算出する。また、分子量約 1 0 万以下の低分子量成分の占める割合は、 α 成分以下の面積の全体に占める割合を算出することにより求める。具体的には、リテンションタイム 2 3 分位に現われる β 成分ピークと α 成分ピークとの間の G P C 曲線の極小点から横軸に対して垂線を引き、その垂線より低分子量側の部分（低分子量成分）の面積の全体の面積に占める割合を算出する。

【 0 0 5 4 】

本発明のゼラチンは、分子量約 2 0 0 万以上の高分子量成分が 3 % 以上 3 0 % 以下、かつ分子量約 1 0 万以下の低分子量成分が 5 5 % 以下に制御されたものであることが好ましい。高分子量成分が 3 0 % を越えると濾過性が急激に悪化するため好ましくない。また、低分子量成分が 5 5 % を越える場合および／または高分子量成分が 5 % 未満の場合には本発明の効果が十分に発現しない。本発明の効果を発現するためには、分子量約 2 0 0 万以上の高分子量成分が 5 % 以上 1 5 % 以下、かつ分子量約 1 0 万以下の低分子量成分が 5 0 % 以下であることが特に好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明の高分子量のゼラチンの製造法としては下記の二つに大別される。

【 0 0 5 6 】

1. ゼラチンの架橋を行わない方法

例えば下記のような方法が用いられる。

製法(i) ゼラチンの抽出操作で抽出後期のゼラチン抽出液を使用して抽出初期のゼラチン抽出液を排除する。

製法(ii) ゼラチンの抽出以後乾燥までの製造工程において処理温度を 4 0 °C 未満とする。

製法(iii) ゼラチンゲルを冷水 (1 5 °C) 透析する。[ザ・ジャーナル・オブ・フोटोगラフィックサイエンス(The Journal of Photographic Science)、2 3 巻 3 3 頁 (1 9 7 5) 参照]。

製法(iv) イソプロピルアルコールの使用による分画法。[ディスカッションズ・オブ・ザ・ファラディ・ソサイエティ(Discussions of the Faraday Societ

y)、18巻、288頁(1954)参照]。

【0057】

上記の製法を単独もしくは組み合わせて用いることにより、本発明のゼラチンを得ることができる。

【0058】

2. ゼラチン架橋剤を用いる方法

本発明で用いられるゼラチンは、ゼラチンを架橋させることで分子量分布を制御したものがより好ましく用いられる。架橋方法としては酵素によってゼラチン分子間を架橋する方法と、架橋剤を添加して架橋剤がゼラチン分子間に化学結合を作ってゼラチン分子を架橋する方法との二つがある。

【0059】

本発明で用いられ得る酵素による方法の代表的な方法として、トランスグルタミナーゼで架橋されたゼラチンについて述べる。トランスグルタミナーゼ酵素は、蛋白質であるゼラチンのグルタミン残基の α -カルボキシアミド基と各種一級アミンとの間のアシル転移反応を触媒する機能によってゼラチンを架橋することができる。トランスグルタミナーゼは動物由来、植物由来、微生物由来のものがあり例えば、動物由来のものとしては、モルモットの肝臓などの哺乳類の臓器、血液より抽出したもの、また植物由来のものとしては、エンドウ豆より抽出、微生物由来のものとしては放線菌より抽出されている。本発明ではトランスグルタミナーゼ活性を示すものであれば、どの様な起源のものも好ましく用いる事ができる。

【0060】

本発明で用いられ得るトランスグルタミナーゼは、例えばClark 等の方法 (Archives of Biochemistry and Biophysics, 79, 338 (1959))、Connel等の方法 (J. Biological Chemistry, 246 (1971))、特開平4-207149号記載の方法、特開平6-30770号記載の方法のいずれで合成されたものでも好ましく用いる事ができる。これらのトランスグルタミナーゼとしては商品名アクテバ(味の素(株)製)が挙げられる。本発明で用いられるトランスグルタミナーゼ活性は、ベンジルオキシカルボニルLグルタミニルグリシンとヒドロキシアミンを反

応させ、生成したヒドロキサム酸の量を求める事により測定できる。この測定により1分間に 1×10^{-6} モルのヒドロキサム酸を生成するトランスグルタミナーゼ活性を1ユニット(unit)とする。本発明で用いられるトランスグルタミナーゼは、使用されるゼラチンによって異なるが、ゼラチン1gに対して 1×10^{-6} モル以上のヒドロキサム酸を生成する量を添加して分子量分布を制御するのが好ましい。

【0061】

架橋剤によりゼラチンを架橋する方法としては、これまでゼラチンの硬化剤として知られている架橋剤は全てこれを使用する事ができる。以下にその代表的な化合物をあげる。

【0062】

A. 無機架橋剤（無機硬膜剤）

カチオン性のクロム錯体；錯体の配位子としてはヒドロキシル基、シュウ酸基、クエン酸基、マロン酸基、乳酸塩、酒石酸塩、コハク酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、硫酸塩、塩化物、硝酸塩。

【0063】

アルミニウム塩；特に硫酸塩、カリウムみょうばん、アンモニウムみょうばん。上記の化合物はゼラチンのカルボキシル基を架橋する。

【0064】

B. 有機架橋剤（有機硬膜剤）

1. アルデヒド系架橋剤；もっともよく使われるのはホルムアルデヒドである。またジアルデヒドでも有効な架橋ができ、その例としてはグリオキザール、スクシナルデヒド、特にグルタルアルデヒドが有効である。ジグリコアルデヒドや種々の芳香族ジアルデヒド、またジアルデヒドスターチ、植物ガムのジアルデヒド誘導体も本発明の架橋に用いることができる。

【0065】

2. N-メチロール化合物およびその他の保護されたアルデヒド架橋剤；ホルムアルデヒドと種々の脂肪族直鎖或いは環状のアミド、尿素、含窒素ヘテロ環との縮合によって得られるN-メチロール化合物。具体的には2, 3-ジヒドロキ

ジオキサン、ジアルデヒドとそのヘミアセタールの酢酸エステル、2, 5-メトキシテトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0066】

3. ケトン架橋剤；ジケトン、キノン類の化合物。よく知られているジケトンとして、2, 3-ブタンジオン、 $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ など。キノンとしては、p-ベンゾキノンがよく知られている。

【0067】

4. スルホン酸エステルとスルホニルハライド；代表的化合物としてビス（スルホニルクロリド）類およびビス（スルホニルフロリド）類がある。

【0068】

5. 活性ハロゲン化合物；2個以上の活性ハロゲン原子をもつ化合物。代表的化合物としてケトン、エステル、アミドの単純なビス- α -クロロ或いはビス- α -ブロモ誘導体、ビス（2-クロロエチル尿素）、ビス（2-クロロエチル）スルフォン、ホスホールアミジックハライド等が挙げられる。

【0069】

6. エポキサイド；ブタジェンジオキサイドが代表的化合物として挙げられる。

【0070】

7. 活性オレフィン；2個以上の二重結合、特に隣接する電子吸引基によって活性化された無置換ビニル基をもつ多くの化合物はゼラチンの架橋剤として有効である。この化合物の例としては、ジビニルケトン、レゾルシノールビス（ビニルスルホナート）、4, 6-ビス（ビニルスルホナート）、4, 6-ビス（ビニルスルホニル）-m-キシレン、ビス（ビニルスルホニルアルキル）エーテル或いはアミン、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ジアクリルアミド、1, 3-ビス（アクリロイル）尿素等が挙げられる。

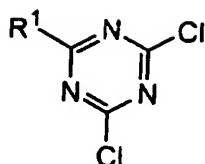
【0071】

8. s-トリアジン系化合物；下記一般式（H-I）で示される化合物。

【0072】

【化6】

(H-I)



【0073】

式中、 R^1 は水酸基、 $-OM$ 基 (M は1価の金属原子)、炭素数1～10のアルキル基 (例えばメチル、エチル、2-エチルヘキシル)、 $-N(R^2)(R^3)$ 基 (R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～15のアリール基を表し、互いに同じであっても異なってもよい。)、 $-NHCO R^4$ (R^4 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数6～20アリールチオ基を表わす。)、あるいは炭素数1～20のアルコキシ基を表わす。また前記一般式 (H-I) で示されるシアヌクロリド系硬膜剤については特公昭47-6151号、同47-33380号、同54-25411号、特開昭56-130740号に詳細な記載がある。また一般式 (H-I) の化合物と類似した構造を持つ特公昭53-2726号、特開昭50-61219号、同56-27135号等に記載されている化合物も本発明に有用である。

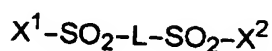
【0074】

9. ビニルスルホン系化合物；下記一般式 (H-II) で示される化合物。

【0075】

【化7】

(H-II)



【0076】

上記一般式中、 X^1 および X^2 は $-CH=CH_2$ 又は、 $-CH_2CH_2Y$ のいずれかであり、 X^1 および X^2 は同じであっても異なってもよい。 Y は求核性基により置換されるか、塩基によって HY の形で脱離し得る基 (例えば、ハロゲン原子、スルホニルオキシ、硫酸モノエステル等) を表す。 L は2価の連結基であり、置

換されていてもよい。一般式 (H-II) で表わされるビニルスルホン系硬膜剤については、例えば特公昭47-24259号、同50-35807号、特開昭49-24435号、同53-41221号、同59-18944号等の公報に詳細な記載がある。

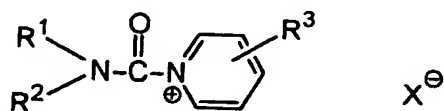
【0077】

10.カルバモイルアンモニウム塩；下記一般式 (H-III) で示される化合物

【0078】

【化8】

(H-III)



【0079】

式中、 R^1 、 R^2 は炭素数1～10のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、2-エチルヘキシル基など）、炭素数6～15のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基など）、または炭素数7～15のアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基など）を表わし、互いに同じであっても異なってもよい。また R^1 、 R^2 は互いに結合して窒素原子と共に複素環を形成することも好ましい。 X^- は陰イオンを表わす。一般式 (H-III) で表わされるカルバモイルアンモニウム塩系硬膜剤についての詳細な記載は、特公昭56-12853号、同58-32699号、特開昭49-51945号、同51-59625号、同61-9641号に詳しい。

【0080】

R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アシルアミド基、ニトロ基、カルバモイル基、ウレイド基、炭素数1～10のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）、炭素数1～10のアルキル基（例えばメチル基、n-ブチル基）、炭素数6～15のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基）、またはアラルキル基（例えばベンジル基）などの置換基を表す。

2. 中間層：61頁36～40行、
3. 重層効果付与層：62頁15～18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21～25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26～30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42行、
9. 平板粒子：62頁43～46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャ（RD）Item17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）及び同Item308119（1989年12月）に記載されており、下記に各項目およびこれに関連する記載個所を示す。

【0329】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2. 感度上昇剤		同上	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄	996右～ 998右
4. 増白剤	24頁		998右
5. かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄	998右～1000右
6. 光吸収剤、	25～26頁	649頁右欄～	1003左～1003右

フィルター染料、 紫外線吸収剤		650頁左欄	
7. ステイン防止剤	25頁右欄	650左～右欄	1002右
8. 色素画像安定剤	25頁		1002右
9. 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	1004右～1005左
10. バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左～1006右
12. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13. スタチック 防止剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14. マット剤			1008左～1009左。

【 0 3 3 0 】

18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4 ～ 5 7 行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：6 5 頁 1 ～ 2 行、
20. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁 3 ～ 7 行、
21. 色素：6 5 頁 7 ～ 1 0 行、
22. カラーカプラー全般：6 5 頁 1 1 ～ 1 3 行、
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：6 5 頁 1 4 ～ 2 5 行、
24. ポリマーカプラー：6 5 頁 2 6 ～ 2 8 行、
25. 拡散性色素形成カプラー：6 5 頁 2 9 ～ 3 1 行、
26. カラードカプラー：6 5 頁 3 2 ～ 3 8 行、
27. 機能性カプラー全般：6 5 頁 3 9 ～ 4 4 行、
28. 漂白促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 5 ～ 4 8 行、
29. 現像促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 9 ～ 5 3 行、
30. その他のD I Rカプラー：6 5 頁 5 4 行～6 6 頁 4 行、
31. カプラー分散方法：6 6 頁 5 ～ 2 8 行、
32. 防腐剤・防かび剤：6 6 頁 2 9 ～ 3 3 行、
33. 感材の種類：6 6 頁 3 4 ～ 3 6 行、

- 34. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
- 35. バック層：67頁3～8行、
- 36. 現像処理全般：67頁9～11行、
- 37. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
- 38. 現像液添加剤：67頁31～44行、
- 39. 反転処理：67頁45～56行、
- 40. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
- 41. 現像時間：68頁13～15行、
- 42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
- 43. 自動現像機：69頁32～40行、
- 44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
- 45. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
- 46. 現像薬感材内蔵：70頁24～33行、
- 47. 現像処理温度：70頁34～38行、
- 48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行。

【0331】

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によりいかなる意味においても限定されることはない。

【0332】

【実施例】

実施例1：修飾ゼラチン1a～1g及び2aの合成

未修飾のアルカリ処理された元ゼラチン1としては、牛骨を原料とする通常のアルカリ処理オセインゼラチンを用いた。元ゼラチン1の物性値は

含水率 ： 11.4%

等電点 ： 5.0

質量平均分子量： 164000（分子量はPAGI法に基づいて測定）

PAGI法により測定された分子量分布は、高分子量成分が2.5%、低分子量成分が60.0%である。

【0333】

ボイド／ α 比： 0.13 (GPCプロフィールにおける使用したカラム (GS-620) の排除限界のボイド部分 (分子量約200万以上) と α 鎖 (分子量10万) に対する高さの比率) であった。

【0334】

1-1 修飾ゼラチン1aないし1g、比較ゼラチン1の合成

修飾ゼラチン1bの合成

元ゼラチン1 (113.6 g (乾燥質量100.0 g)) に水836.4 gを加え、室温で30分間膨潤させた後60℃に加温して溶解した。次いで5mol/l NaOHでpH値8.0に調整した後、あらかじめ、N、N-ジメチルホルムアミド50 mLに4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸 (前記例示化合物1) 222 mg (1.0ミリモル)、N-ヒドロキシサクシンイミド (NHS) 115 mg (1.0ミリモル) とWSC (N-エチル-N、N-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド塩酸塩) 191 mg (1.0ミリモル) を溶解し、室温で3時間攪拌したものをゼラチン水溶液中に30分間かけて滴下した。滴下終了後、60℃に保ちながら更に30分間攪拌した。反応終了後、再び5mol/lのNaOHでpH=8.0に調整した後、透析 (55℃、72時間) を行った。次いで濃縮 (55℃、130 hPa) を行い、固形分濃度が10質量%になるように調整した。その後5℃に冷却し、ゼラチンセット物として修飾ゼラチン1bを1 kg得た。

【0335】

さらに4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸、WSC、及びNHSの添加量を変える以外は同じにして4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸のゼラチンへの化学修飾率 (%) の異なる修飾ゼラチン (修飾ゼラチン1a、1c、1d) を合成した。

【0336】

また、比較のために同様の方法で4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸の導入量の少ない修飾ゼラチン (修飾ゼラチン1g)、さらに導入量の多い修飾ゼラチン (修飾ゼラチン1e~1f) と特開平3-37643号公報の実施例に記載のゼラチン (比較ゼラチン1) を合成した。

【 0 3 3 7 】

1 - 2 修飾ゼラチン 2 a の合成

元ゼラチン 1 (1 1 3 . 6 g) に水 7 6 0 m l を加え、室温で 3 0 分間膨潤させた後 6 0 ° C に加温して溶解した。次いで 5 m o l / l N a O H で p H 値 6 . 8 に調整した後、硬膜剤 H - II - 4 の 1 % 水溶液 7 1 . 4 m l (H - II - 4 : 2 . 2 ミリモル) を 1 時間かけて滴下し 6 0 ° C 、 3 時間攪拌した。このときゼラチンは架橋されて高分子量となり、 P A G I 法により測定された分子量分布は、高分子量成分が 1 1 . 8 % 、低分子量成分が 4 2 . 5 % であった。更に 5 m o l / l N a O H で p H 値 8 . 0 に調整した後、あらかじめ、 N 、 N - ジメチルホルムアミド 5 0 m l に 4 - (5 - メルカプト - 1 - テトラゾリル) 安息香酸 (前記例示化合物 1) ジナトリウム塩 1 3 3 m g (0 . 5 ミリモル) 、 N - ヒドロキシサクシニミド (NHS) 5 8 m g (0 . 5 ミリモル) と WSC (N - エチル - N 、 N - ジメチルアミノプロピルカルボジイミド塩酸塩) 9 6 m g (0 . 5 ミリモル) を溶解し、室温 3 時間攪拌したものをゼラチン水溶液中に 3 0 分間かけて滴下した。滴下終了後、 6 0 ° C に保ちながら更に 3 0 分間攪拌した。反応終了後透析 (5 5 ° C 、 7 2 時間) を行った。次いで濃縮 (5 5 ° C 、 1 3 0 h P a) を行い、固形分濃度が 1 0 % になるように調整した。その後 5 ° C に冷却し、ゼラチンセット物として修飾ゼラチン 2 a を 1 k g 得た。

【 0 3 3 8 】

修飾ゼラチン 1 a ~ 1 g 、 2 a および比較ゼラチン 1 の 4 - (5 - メルカプト - 1 - テトラゾリル) 安息香酸の導入量は UV 吸収より定量した。結果を表 1 に示す。

【 0 3 3 9 】

【表 1】

修飾ゼラチン	表 1 4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル) 安息香酸、NHS、WSCの 仕込みモル数a)		化合物1の 導入モル数b)	備 考
	0.5ミリモル	1 ミリモル		
修飾ゼラチン1a	0.5ミリモル		0.2ミリモル	本発明
修飾ゼラチン1b	1 ミリモル		0.4ミリモル	本発明
修飾ゼラチン1c	2 ミリモル		0.9ミリモル	本発明
修飾ゼラチン1d	2.5ミリモル		1.0ミリモル	本発明
修飾ゼラチン1e	5 ミリモル		2.1ミリモル	比較例
修飾ゼラチン1f	10 ミリモル		3.8ミリモル	比較例
修飾ゼラチン1g	1×10^{-6} モル		1×10^{-6} モル未満	比較例
修飾ゼラチン2a	0.5ミリモル		0.11ミリモル	本発明
比較ゼラチン1	—		6.3ミリモル	比較例

a) 乾燥ゼラチン100gに対する添加量

b) 乾燥ゼラチン100gに対する導入量

【0340】

実施例2：請求項3の第1の乳剤と本発明の修飾ゼラチンの効果を示す。

【0341】

以下の乳剤調製で分散媒として用いたゼラチン1～ゼラチン4は、以下の属性を持つゼラチンである。

【 0 3 4 2 】

ゼラチン 1 : 牛骨を原料とする、通常のアルカリ処理オセインゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基の化学修飾なし。実施例 1 の元ゼラチン 1 に同じ。

【 0 3 4 3 】

ゼラチン 2 : ゼラチン 1 の水溶液に、 $50^{\circ}C$ 、 $pH 9.0$ の条件下で無水フタル酸を加えて化学反応させた後、残留するフタル酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基が化学修飾された数の割合 95% 。

【 0 3 4 4 】

ゼラチン 3 : ゼラチン 1 の水溶液に、 $50^{\circ}C$ 、 $pH 9.0$ の条件下で無水トリメリット酸を加えて化学反応させた後、残留するトリメリット酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基が化学修飾された数の割合 95% 。

【 0 3 4 5 】

ゼラチン 4 : ゼラチン 1 に酵素を作用させて低分子量化し、平均分子量を 15000 にした後、酵素を失活させて乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基の化学修飾なし。

【 0 3 4 6 】

上記のゼラチン 1 ないしゼラチン 4 は、全て脱イオン処理をした後、 5% 水溶液の $35^{\circ}C$ における pH が 6.0 となるように調整を行った。

【 0 3 4 7 】

(乳剤 A-1 の調製)

KBr を $1.0g$ 、前記のゼラチン 4 を $1.1g$ 含む水溶液 $1300mL$ を $35^{\circ}C$ に保ち、攪拌した。(1st 液調製) Ag-1 水溶液 ($100mL$ 中に $AgNO_3$ を $4.9g$ 含有する) $38mL$ と、X-1 水溶液 ($100mL$ 中に KBr を $5.2g$ 含有する) $29mL$ 、および G-1 水溶液 ($100mL$ 中に前記のゼラチン 4 を $8.0g$ 含有する) $8.5mL$ をトリプルジェット法で、一定の流量で 30 秒間にわたり添加した (添加 1)。その後、KBr $6.5g$ を添加し、温度を $75^{\circ}C$ に昇温した。昇温後 12 分間の熟成工程を経た後、G-2 水溶液 ($100mL$ 中に前記のゼラチン 1 を $12.7g$ 含有する) $300mL$ を添加し、次いで、4, 5-ジヒドロキシー-1, 3-ジスルホン酸ジナトリウム一水和物

を4.2gを添加した。

【0348】

次に、Ag-2水溶液（100mL中にAgNO₃を22.1g含有する）157mLと、X-2水溶液（100mL中にKBrを15.5g含有する）をダブルジェット法で28分間にわたり添加した。この時、Ag-2水溶液の添加は最終流量が初期流量の3.4倍になるように流量加速を行い、X-2水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を保つように行った（添加2）。次いで、Ag-3水溶液（100mL中にAgNO₃を32.0g含有する）329mLと、X-3水溶液（100mL中にKBrを21.5g、KIを1.2g含有する）をダブルジェット法で53分間にわたり添加した。この時、Ag-3水溶液の添加は最終流量が初期流量の1.6倍になるように流量加速を行い、X-3水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を保つように行った（添加3）。さらに、Ag-4水溶液（100mL中にAgNO₃を32.0g含有する）156mLと、X-4水溶液（100mL中にKBrを22.4g含有する）をダブルジェット法で17分間にわたり添加した。この時、Ag-4水溶液の添加は一定の流量で行い、X-3水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を保つように行った（添加4）。

【0349】

その後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを0.0025g、G-3水溶液（100mL中に前記のゼラチン1を12.0g含有する）125mLを、1分間づつ間隔をあけて順次添加した。次いでKBr43.7gを添加し反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.00にしてから、AgI微粒子乳剤（100g中に平均粒径0.047μmのAgI微粒子を13.0g含有する）73.9gを添加し、その2分後から、Ag-4水溶液249mLと、X-4水溶液をダブルジェット法で添加した。

【0350】

この時Ag-4水溶液は一定の流量で9分間にわたって添加し、X-4水溶液は最初の3.3分間だけ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.00に保つように添加し、残りの5.7分間は添加をせず、反応容器内のバルク乳剤溶液の

p A g が最終的に 8. 4 になるようにした (添加 5)。その後、通常のプロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪拌しながら水、N a O H、前記のゼラチン 1 を添加し、5 6℃で p H 6. 4、p A g 8. 6 になるように調整した。得られた乳剤は、球相当径の平均値が 0. 9 9 μ m、アスペクト比の平均値が 3. 1 かつ粒子の全投影面積の 6 0 % がアスペクト比 2. 5 以上 4. 5 以下であり、A g I 含有量の平均値が 3. 9 4 モル % の沃臭化銀、平行な主平面が (1 1 1) 面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、X P S で測定されたハロゲン化銀粒子表面の A g I 含有量は 2. 1 モル % であった。また、A g C l 含量が 0 モル % であった。

【 0 3 5 1 】

続いて、下記増感色素 E x s - 1、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N, N - ジメチルセレノ尿素、下記化合物 R S - 1 を順次添加し最適に化学増感を施した後、水溶性メルカプト化合物 E x A - 1 および E x A - 2 を 4 : 1 の比率で合計でハロゲン化銀 1 モル当たり $3. 6 \times 10^{-4}$ モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤 A - 1 では、E x s - 1 の添加量がハロゲン化銀 1 モル当たり $3. 6 5 \times 10^{-4}$ モルの時に最適に化学増感された。

【 0 3 5 2 】

増感色素 E x s - 1、化合物 R S - 1

(ii) (添加2) の A g - 2 水溶液の添加を、添加液量を 1 5 7 m L としたまま
で添加時間が 2 2 . 4 分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が
初期流量の 3 . 4 倍になるようにする。また、X - 2 水溶液の添加は、反応容器
内のバルク乳剤溶液の p A g が 7 . 8 3 を保つように行う。

【 0 3 5 7 】

(iii) (添加3) の A g - 3 水溶液の添加を、添加液量を 3 2 9 m L としたま
まで添加時間が 4 2 . 4 分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量
が初期流量の 1 . 6 倍になるようにする。また、X - 3 水溶液の添加は、反応容
器内のバルク乳剤溶液の p A g が 7 . 8 3 を保つように行う。

【 0 3 5 8 】

得られた乳剤は、球相当径の平均値が $0.99 \mu\text{m}$ 、アスペクト比の平均値が
6 . 9 かつ粒子の全投影面積の 6 0 % がアスペクト比 5 . 0 以上 8 . 0 以下であ
り、A g I 含有量の平均値が 3 . 9 4 モル%の沃臭化銀、平行な主平面が (1 1
1) 面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、X P S で測定されたハロゲン化
銀粒子表面の A g I 含有量は 2 . 4 モル%であった。また、A g C l 含量が 0 モ
ル%であった。なお、乳剤 A - 2 では、増感色素 E x s - 1 の添加量がハロゲン
化銀 1 モル当たり 4.60×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【 0 3 5 9 】

(乳剤 A - 3 の調製)

前記の乳剤 A - 1 の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤 A
- 3 を調製した。

【 0 3 6 0 】

(i) 7 5 ° C 昇温後 1 2 分間の熟成工程を経た後に添加される G - 2 水溶液中の
ゼラチンを前記のゼラチン - 1 からゼラチン - 3 に変更する。

【 0 3 6 1 】

(ii) (添加2) の A g - 2 水溶液の添加を、添加液量を 1 5 7 m L としたまま
で添加時間が 1 4 分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期
流量の 3 . 4 倍になるようにする。また、X - 2 水溶液の添加は、反応容器内の
バルク乳剤溶液の p A g が 8 . 3 0 を保つように行う。

【 0 3 6 2 】

(iii) (添加 3) の $\text{Ag}-3$ 水溶液の添加を、添加液量を 329 mL としたままで添加時間が 27 分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の 1.6 倍になるようにする。また、 $\text{X}-3$ 水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 8.30 を保つように行う。

【 0 3 6 3 】

得られた乳剤は、球相当径の平均値が $0.99\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比の平均値が 12.5 、かつ粒子の全投影面積の 60% がアスペクト比 9.0 以上 15.0 以下であり、 AgI 含有量の平均値が 3.94 モル%の沃臭化銀、平行な主平面が (111) 面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、 XPS で測定されたハロゲン化銀粒子表面の AgI 含有量は 2.6 モル%であった。また、 AgCl 含量が 0 モル%であった。なお、乳剤 $\text{A}-3$ では、増感色素 $\text{Exs}-1$ の添加量をハロゲン化銀 1 モル当たり 6.42×10^{-4} モルとした。

【 0 3 6 4 】

前記の乳剤 $\text{A}-1 \sim \text{A}-3$ について 400 kV の透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの粒子においても平板粒子のフリンジ部に転位線が 10 本以上存在していることがわかった。

【 0 3 6 5 】

また、前記の乳剤 $\text{A}-1 \sim \text{A}-3$ は、前記の乳剤調製工程における (添加 2) の直前に $4,5$ -ジヒドロキシー $1,3$ -ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム水和物を添加したことにより還元増感がなされている。

【 0 3 6 6 】

(乳剤 $\text{A}-4 \sim \text{A}-6$ の調製)

乳剤 $\text{A}-1 \sim \text{A}-3$ において、乳剤調製工程に使用したゼラチン 1 のを本発明の修飾ゼラチン $1b$ に等量置き換えた以外は同様に、各々乳剤 $\text{A}-4 \sim \text{A}-6$ を調製した。

【 0 3 6 7 】

(乳剤 $\text{A}-7 \sim \text{A}-13$ 及び $\text{A}-15$ の調製)

乳剤 $\text{A}-3$ において、乳剤調製工程に使用したゼラチン 1 を表 2 に示す修飾ゼ

ラチンに等量置き換えた以外は同様に、各々乳剤 A - 7 ~ A - 1 3 および A - 1 5 を調製した。

【 0 3 6 8 】

【表 2】

表 2

乳 剤	アスペクト比	粒子形成 過程のゼラチン	試料 No.	感 度	経時後の写真性 変化(経時(i)と 経時(ii)の変化幅)	試料 No.	溶解経時後の 粒状度 (RMS×1000)	備 考
A-1	3.1	元ゼラチン1	101	100	+17	201	20	比較例
A-2	6.9	元ゼラチン1	102	122	+20	202	25	比較例
A-3	12.5	元ゼラチン1	103	161	+25	203	28	比較例
A-4	3.1	修飾ゼラチン1b	104	100	+8	204	18	本発明
A-5	6.9	修飾ゼラチン1b	105	122	+6	205	20	本発明
A-6	12.5	修飾ゼラチン1b	106	160	+5	206	21	本発明
A-7	12.5	修飾ゼラチン1a	107	160	+6	207	21	本発明
A-8	12.5	修飾ゼラチン1c	108	160	+5	208	21	本発明
A-9	12.5	修飾ゼラチン1d	109	160	+5	209	21	本発明
A-10	12.5	修飾ゼラチン1e	110	149	+15	210	25	比較例
A-11	12.5	修飾ゼラチン1f	111	139	+14	211	29	比較例
A-12	12.5	修飾ゼラチン1g	112	160	+23	212	28	比較例
A-13	12.5	比較ゼラチン1	113	131	+14	213	32	比較例
A-14	12.5	元ゼラチン1 ¹⁾	114	159	+24	214	28	比較例
A-15	12.5	修飾ゼラチン2a	115	160	+4	215	18	本発明

1) 乳剤調製工程において4-(5メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸を乳剤A-9の修飾ゼラチンと等モル量添加した。

【0369】

(乳剤 A-14 の調製)

乳剤 A-3 において、乳剤調製工程に 4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸を乳剤 A-9 に含まれるモル数の 1 倍モル添加した以外は同様に、乳剤 A-14 を調製した。

【0370】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体の下記に示すような塗布条件で、前記の乳剤 A-1 ~ A-15 の塗布を行った。塗布試料を各々表 2 に示すように試料 101 ~ 115 とする。

【0371】

(乳剤塗布条件)

ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0372】

1) 乳剤層

各種の乳剤	銀	1.76 g/m ²
マゼンタ色素形成カプラー (M-1)		1.58 g/m ²
トリクレジルホスフェート		1.32 g/m ²
ゼラチン		3.24 g/m ²

2) 保護層

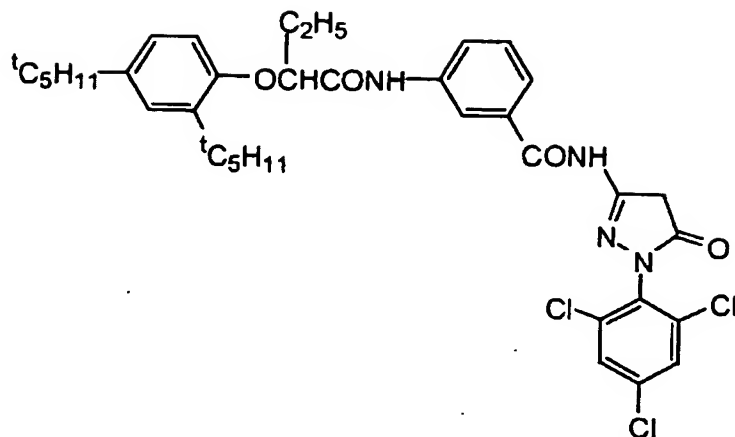
4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩		0.08 g/m ²
ゼラチン		1.80 g/m ²

また塗布性をよくするために、適宜、界面活性剤が含有されている。

【0373】

マゼンタ色素形成カプラー M-1

【化 27】



【0374】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターSC-50（カットオフ波長が500nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、後述の現像処理を行なった試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。感度はかぶり濃度プラス0.2のマゼンタ濃度を与えるルクス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表示した。（試料101の感度を100とした。）

富士写真フイルム（株）製ネガプロセサーFP-350を用い、以下に記載の方法で（液の累積補充量とその母液タンク容量の3倍になるまで）処理した。

【0375】

（処理方法）

工 程	処理時間	処理温度	補充量
発色現像	2分45秒	38℃	45mL
漂 白	1分00秒	38℃	20mL

漂白液オーバーフローは
漂白定着タンクに全量流入

漂白定着	3分15秒	38℃	30mL
水洗 (1)	40秒	35℃	(2) から(1) への 向流配管方式

水洗 (2)	1 分 0 0 秒	3 5℃	3 0 m L
安 定	4 0 秒	3 8℃	2 0 m L
乾 燥	1 分 1 5 秒	5 5℃	

* 補充量は 3 5 mm 巾 1 . 1 m 長さ当たり (2 4 E x . 1 本相当) 。

【 0 3 7 6 】

次に、処理液の組成を記す。

【 0 3 7 7 】

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1 . 0	1 . 1
1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジホスホン酸	2 . 0	2 . 0
亜硫酸ナトリウム	4 . 0	4 . 4
炭酸カリウム	3 0 . 0	3 7 . 0
臭化カリウム	1 . 4	0 . 7
沃化カリウム	1 . 5 mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2 . 4	2 . 8
4 - [N - エチル - N - (α - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - メチルアニリン硫酸塩	4 . 5	5 . 5
水を加えて	1 . 0 L	1 . 0 L
p H (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	1 0 . 0 5	1 0 . 1 0 .

【 0 3 7 8 】

(漂白液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	1 2 0 . 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	1 0 . 0
臭化アンモニウム	1 0 0 . 0
硝酸アンモニウム	1 0 . 0
漂白促進剤	0 . 0 0 5 モル
(CH ₃) ₂ N - CH ₂ - CH ₂ - S - S - CH ₂ - CH ₂ - N (CH ₃) ₂ · 2 H C l	
アンモニア水 (27%)	1 5 . 0 m L

水を加えて 1.0 L

pH (アンモニア水と硝酸にて調整) 6.3。

【0379】

(漂白定着液) タンク液 (g) 補充液 (g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩

50.0 -

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 5.0 2.0

亜硫酸ナトリウム 12.0 20.0

チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/L)

240.0 mL 400.0 mL

アンモニア水 (27%) 6.0 mL -

水を加えて 1.0 L 1.0 L

pH (アンモニア水と酢酸にて調整) 7.2 7.3。

【0380】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3 mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20 mg/リットルと硫酸ナトリウム0.15 g/リットルを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0381】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム 0.03

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル

(平均重合度10) 0.2

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.05

1, 2, 4-トリアゾール 1.3

1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-

イルメチル) ピペラジン	0. 7 5
水を加えて	1. 0 L
p H	8. 5.

【 0 3 8 2 】

(経時による写真性変化の評価)

塗布試料の露光後の経時による感度変化を以下の方法で評価した。

【 0 3 8 3 】

前記の試料 1 0 1 ~ 1 1 5 を、前記と同様に連続ウェッジを通して 1 / 100 秒間露光を施した後、一方を - 2. 0 ° C で 1 4 日間 (経時 (i))、他方を 4 0 ° C、相対湿度 4 0 % で 1 4 日間 (経時 (ii)) の 2 つの条件で経時させた。その後、前記の発色現像時間を 1 分 4 5 秒とした現像処理を行い、緑色フィルターでかぶり濃度プラス 0. 5 のマゼンタ濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で感度を求め、経時 (i) と経時 (ii) の感度変化幅を比較し、経時後の写真性変化を表す値とした。値が小さいほど写真性変化が小さく好ましい。

【 0 3 8 4 】

(塗設時の粒子凝集による粒状性悪化の評価)

前記の試料 1 0 1 ~ 1 1 5 において各乳剤を 4 0 ° C で溶解し 8 時間経時させた後に試料 1 0 1 ~ 1 1 5 と同様の塗布条件で試料 2 0 1 ~ 2 1 5 を作製した。これらの試料 1 0 1 ~ 1 1 5 及び 2 0 1 ~ 2 1 5 を 4 0 ° C、相対湿度 7 0 % の条件下で 1 4 時間放置した後、前記と同様の現像処理を行い、各試料のかぶり濃度プラス 0. 2 の濃度での RMS 粒状度を測定した。粒子が凝集すると粒状性が悪化し RMS 粒状度の値が増大する。

【 0 3 8 5 】

写真性能の結果を表 2 にまとめて示した。

表 2 に示すように乳剤 A - 1 から A - 3 はアスペクト比の増加とともに粒子が凝集し易くなるため「溶解経時後の RMS 粒状度」が悪化した。本発明の修飾ゼラチンを用いると粒子の凝集が抑制され、凝集のない粒子本来の粒状度を示すようになった。また粒状性だけでなく、「経時後の写真性変化」もアスペクト比の大きな粒子の方が有効である。この「溶解経時後の RMS 粒状度」及び「経時後

の写真性変化」への効果は、メルカプト化合物の導入量が本発明より少なくても、乳剤 A-12 のごとく、極めて不十分である。また単にメルカプト化合物を添加するだけでは乳剤 A-14 に示すごとく効果は発現しない。メルカプト化合物の導入量が本発明より多い修飾ゼラチンを用いた乳剤 A-10 及び A-11 では凝集防止の効果が極めて不十分である。さらに導入量の多い特開平 3-37643 号公報の実施例に記載の比較ゼラチン 1 を用いた乳剤 A-13 では逆に凝集が悪化した。このように感度、粒状性及び経時後の写真性変化全てに優れた写真性能を満たすには本発明の修飾ゼラチンにおける銀親和性基の導入量が不可欠である。また銀親和性基をあらかじめ高分子量化したゼラチンに導入した修飾ゼラチン 2a を用いた乳剤 A-15 は粒状性及び経時後の写真性変化の何れも効果が大きいことが分かる。

【0386】

実施例 3：請求項 4 の第 2 の乳剤と本発明の修飾ゼラチンの効果を示す。以下の製法によりホストハロゲン化銀乳剤 Em-A と Em-B を調製した。

【0387】

(種乳剤 a の調製)

KBr 0.017 g、平均分子量 20000 の酸化処理ゼラチン 0.4 g を含水溶液 1164 mL を 30℃ に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6 g) 水溶液と KBr 水溶液と平均分子量 20000 の酸化処理ゼラチン (2.1 g) 水溶液をトリプルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。AgNO₃ 溶液の濃度は 0.2 mol/リットルの溶液を用いた。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して 15 mV に保った。KBr 水溶液を加え、銀電位を -60 mV とした後、75℃ に昇温した。平均分子量 100000 のコハク化ゼラチン 21 g を添加した。AgNO₃ (206.3 g) 水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら 61 分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -40 mV に保った。脱塩した後、平均分子量 100000 のコハク化ゼラチンを加え、40℃ で pH 5.8、pAg 8.8 に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤 1 kg 当たり、Ag を 1 モル、ゼラチンを 80 g 含有し、平均円相当直径 1.60 μm、円相当直径の変動係数 22%、平均厚み 0.043 μm

、平均アスペクト比37の平板粒子であった。

【0388】

(ホスト平板粒子乳剤Em-Aの調製)

上記種乳剤aを134g、KBr 1.9g、平均分子量100000のコハク化ゼラチン22gを含む水溶液1200mLを75℃に保ち攪拌した。AgNO₃(137.5g)水溶液とKBr水溶液と分子量20000の酸化処理ゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して25分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後、AgNO₃(30.0g)水溶液とKBr水溶液と予め調製したAgI超微粒子乳剤をトリプルジェット法で30分間に渡って一定流量で添加した。AgI超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。またAgI超微粒子乳剤は円相当径0.03μm、円相当径の変動係数17%で分散ゼラチンとしてトリメリット化ゼラチンを使用したものを用いた。途中で6塩化イリジウムカリウムとベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。その後AgNO₃水溶液(36.4g)とKBr水溶液と前述した予め調整したAgI超微粒子乳剤を40分間に渡って一定流量で添加した。AgI超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+80mVに保った。通常の水洗を行い、ゼラチン1を添加し、40℃でpH5.8、pBr4.0に調整した。この乳剤を乳剤Em-Aとした。乳剤Em-Aは平均円相当径4.2μm、円相当径の変動係数19%、平均厚み0.062μm、平均アスペクト比68の平板粒子であった。また、全投影面積の90%以上が円相当径3.0μm以上、厚み0.07μm以下であった。また、全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が1.4以下である六角形平板粒子で占められていた。低温での投下電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の90%以上の粒子に転位線は全く観測されなかった。また側面の(111)面比率は68%であった。

【0389】

(ホスト平板粒子乳剤 E m - B および E m - C の調製)

乳剤 E m - A において、乳剤調製工程に使用するゼラチン 1 を本発明の実施例 1 に示した修飾ゼラチン 1 c、および 2 a に等量置き換えた以外は同様に、各々ホスト平板粒子乳剤 E m - B および C を調製した。

【 0 3 9 0 】

(エピタキシャル沈着と化学増感)

ホスト平板粒子乳剤 E m - A、E m - B 及び E m - C に以下に示した (i) から (iii) のエピタキシャル沈着を行った。

【 0 3 9 1 】

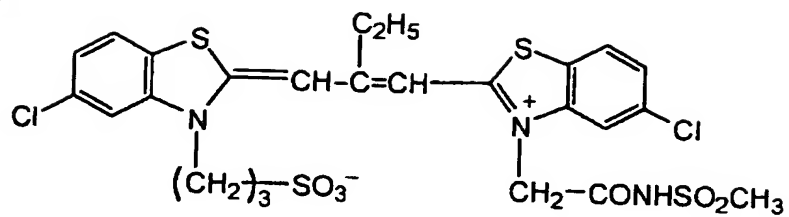
(i) ホスト平板粒子乳剤を 4 0 ° C で溶解し K I 水溶液をホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素 I、II、III を 6 : 3 : 1 のモル比で飽和被覆量の 7 0 % の比率で添加した。但し増感色素は、特開平 1 1 - 5 2 5 0 7 号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム 0 . 8 質量部および硫酸ナトリウム 3 . 2 質量部をイオン交換水 4 3 部に溶解し、増感色素 1 3 質量部を添加し、6 0 ° C の条件下でディソルバーを用い 2 0 0 0 r p m で 2 0 分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム (II) 酸カリウムを $3 . 1 \times 10^{-6}$ モル (以降ホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して) 添加した後 K B r 水溶液を $1 . 5 \times 10^{-2}$ モル添加した。その後、1 モル / リットルの硝酸銀水溶液 $3 . 0 \times 10^{-2}$ モルと N a C l 水溶液 $2 . 7 \times 10^{-2}$ モルをダブルジェット法で 1 0 分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して + 8 5 m V であった。かぶり防止剤 E x A - 3 を 2×10^{-5} モル添加した後、乳剤を 5 0 ° C に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N , N - ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した。実施例 2 のメルカプト化合物 E x A - 1 を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【 0 3 9 2 】

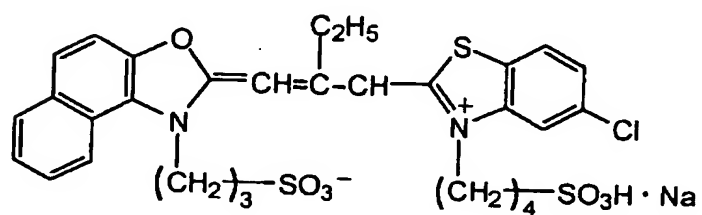
増感色素 I、II、III、かぶり防止剤 E x A - 3

【化 28】

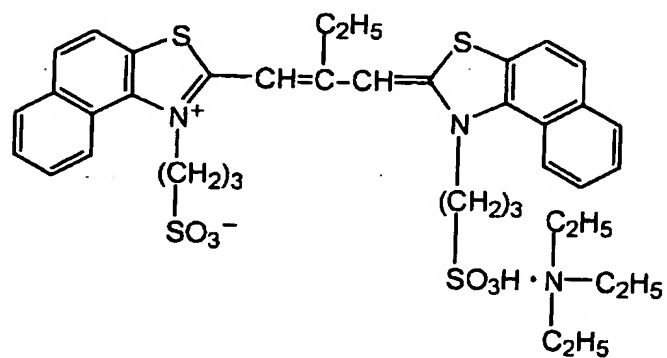
増感色素 I



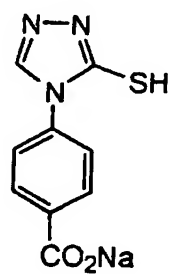
増感色素 II



増感色素 III



かぶり防止剤 ExA-3



【0393】

- (ii) ホスト平板粒子乳剤を40℃で溶解し前述したAgI微粒子乳剤をホス

ト平板粒子の銀量1モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素I、II、IIIを6:3:1のモル比で飽和被覆量の70%の比率で添加した。但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8質量部および硫酸ナトリウム3.2質量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13質量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム(II)酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル(以降宿主平板粒子の銀量1モルに対して)添加した後KBr水溶液を 1.5×10^{-2} モル添加した。NaCl水溶液を 2.7×10^{-2} モル添加した後、0.1モル/リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-2} モルを1分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して+85mVであった。かぶり防止剤ExA-3を 2×10^{-5} モル添加した後、乳剤を50℃に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。化合物ExA-1を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【0394】

(iii) ホスト平板粒子乳剤を40℃で溶解し前述したAgI微粒子乳剤を宿主平板粒子の銀量1モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素I、II、IIIを6:3:1のモル比で飽和被覆量の70%の比率で添加した。但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8質量部および硫酸ナトリウム3.2質量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13質量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム(II)酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル(以降宿主平板粒子の銀量1モルに対して)添加した後KBr水溶液を 1.5×10^{-2} モル添加した。その後、0.1モル/リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-2} モルとNaCl水溶液 2.7×10^{-2} モルをダブルジェット法で2分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して+85mVであった。かぶり防止剤ExA-3を 2×10^{-5} モル添加し

た後、KBr水溶液を添加して銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに調整した。乳剤を50℃に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。化合物E x A - 1を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【0395】

ホスト平板粒子乳剤に上記エピタキシャル沈着を組み合わせて調製した乳剤についてEPMA法を用いて粒子間の沃化銀含有率と塩化銀含有率の分布を測定した。またレプリカでの電子顕微鏡観察からエピタキシャル沈着の様子を観察した。ホスト平板粒子乳剤Em-Aでの結果をまとめて表3に示す。ホスト平板粒子乳剤Em-BおよびCも同じ結果を得た。これら9種の乳剤は塩化銀含有率が1.2モル%、沃化銀含有率が4.5モル%の沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子であった。

【0396】

【表3】

表 3

エピタキシャル 沈着法	六角形平板比率 (%)	側面(111)面比率 (%)	完全エピタキシャル 乳剤比率(%)
(i)	95	68	85
(ii)	95	68	90
(iii)	95	68	95

【0397】

実施例2と同様に前記の乳剤9種の塗布を行った。塗布した試料を試料301ないし309とした。感度も実施例1と同様の露光・現像処理を行い、試料301の感度を100として実験した。試料301～309を用いて実施例2と同様にして経時による写真性変化の評価を行った。

【0398】

また前記9種の乳剤を40℃で溶解し8時間経時させた後に塗布した試料を試料301～309と同様の塗布条件で各々試料311～319を作製した。実施例2と同様に感度・RMS粒状度を試料301～309と比較し、塗設時の粒子

凝集による粒状性悪化の評価を行った。

【 0 3 9 9 】

結果を表 4 にまとめて示した。

【 0 4 0 0 】

【表 4】

表 4

試料 No.	ホスト平板 粒子乳剤	エピタキシヤル 沈着法	粒子形成 過程のゼラチン	感 度	経時後の写真性 変化(経時(i)と 経時(ii)の変化幅)	粒状度 (RMS × 1000)	備 考
301	Em-A	(i)	元ゼラチン1	100	+14	31	比較例
302	Em-A	(ii)	元ゼラチン1	105	+15	31	比較例
303	Em-A	(iii)	元ゼラチン1	108	+17	30	比較例
304	Em-B	(i)	修飾ゼラチン1c	100	+3	31	本発明
305	Em-B	(ii)	修飾ゼラチン1c	105	+3	31	本発明
306	Em-B	(iii)	修飾ゼラチン1c	108	+3	30	本発明
307	Em-C	(i)	修飾ゼラチン2a	100	+1	31	本発明
308	Em-C	(ii)	修飾ゼラチン2a	105	+1	31	本発明
309	Em-C	(iii)	修飾ゼラチン2a	108	+1	30	本発明
311	Em-A	(i)	元ゼラチン1	91	-	38	乳剤溶解経時後
312	Em-A	(ii)	元ゼラチン1	92	-	38	乳剤溶解経時後
313	Em-A	(iii)	元ゼラチン1	94	-	38	乳剤溶解経時後
314	Em-B	(i)	修飾ゼラチン1c	99	-	33	乳剤溶解経時後
315	Em-B	(ii)	修飾ゼラチン1c	105	-	31	乳剤溶解経時後
316	Em-B	(iii)	修飾ゼラチン1c	108	-	31	乳剤溶解経時後
317	Em-C	(i)	修飾ゼラチン2a	100	-	31	乳剤溶解経時後
318	Em-C	(ii)	修飾ゼラチン2a	105	-	31	乳剤溶解経時後
319	Em-C	(iii)	修飾ゼラチン2a	108	-	30	乳剤溶解経時後

【0401】

表 4 に示す通り、本発明の請求項 4 の第 2 の乳剤においても感度を損なうことなく、写真性変化を小さくすることができる。また塗設時の粒子凝集を防止することができ粒状性に優れた乳剤を提供できる。

【 0 4 0 2 】

実施例 4 : 請求項 5 の第 3 の乳剤と本発明の修飾ゼラチンの効果を示す。

【 0 4 0 3 】

(乳剤 EM-A 1 の調製)

(1 s t 液調製)

K B r を 0 . 6 g、前記のゼラチン 4 を 1 . 1 g 含む水溶液 1 3 0 0 m L を 3 5 ° C に保ち、攪拌した。

【 0 4 0 4 】

(添加 1)

A g - 1 水溶液 (1 0 0 m L 中に A g N O ₃ を 4 . 9 g 含有する) 2 4 m L と、X - 1 水溶液 (1 0 0 m L 中に K B r を 4 . 1 g 含有する) 2 4 m L、および G - 1 水溶液 (1 0 0 m L 中に前記の実施例 2 のゼラチン 4 を 1 . 8 g 含有する) 2 4 m L をトリプルジェット法で、一定の流量で 3 0 秒間にわたり添加した。

その後、K B r 1 . 3 g を添加し、温度を 7 5 ° C に昇温した。昇温後 1 2 分間の熟成工程を経た後、G - 2 水溶液 (1 0 0 m L 中に前記のゼラチン 3 を 1 2 . 7 g 含有する) 3 0 0 m L を添加し、次いで、4 , 5 - ジヒドロキシー - 1 , 3 - ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム一水和物を 8 . 4 g、二酸化チオ尿素を 0 . 0 0 2 g を 1 分間ずつ間隔をあけて順次添加した。

【 0 4 0 5 】

(添加 2)

次に、A g - 2 水溶液 (1 0 0 m L 中に A g N O ₃ を 2 2 . 1 g 含有する) 1 5 7 m L と、X - 2 水溶液 (1 0 0 m L 中に K B r を 1 5 . 5 g 含有する) をダブルジェット法で 1 4 分間にわたり添加した。この時、A g - 2 水溶液の添加は最終流量が初期流量の 3 . 4 倍になるように流量加速を行い、X - 2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8 . 3 を保つように行った。

【 0 4 0 6 】

(添加3)

次いで、A g-3 水溶液 (100 mL 中に A g N O₃ を 32.0 g 含有する) 329 mL と、X-3 水溶液 (100 mL 中に K B r を 21.5 g、K I を 1.6 g 含有する) をダブルジェット法で 27 分間にわたり添加した。この時、A g-3 水溶液の添加は最終流量が初期流量の 1.6 倍になるように流量加速を行い、X-3 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8.3 を保つように行った。

【0407】

(添加4)

さらに、A g-4 水溶液 (100 mL 中に A g N O₃ を 32.0 g 含有する) 156 mL と、X-4 水溶液 (100 mL 中に K B r を 22.4 g 含有する) をダブルジェット法で 17 分間にわたり添加した。この時、A g-4 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-3 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8.3 を保つように行った。

【0408】

その後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを 0.0025 g、G-3 水溶液 (100 mL 中に前記のゼラチン 1 を 12.0 g 含有する) 125 mL を、1 分間づつ間隔をあけて順次添加した。

【0409】

次いで K B r 43.7 g を添加し反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9.00 にしてから、A g I 微粒子乳剤 (100 g 中に平均粒径 0.047 μm の A g I 微粒子を 13.0 g 含有する) 73.9 g を添加した。

【0410】

(添加5)

その 2 分後から、A g-4 水溶液 249 mL と、X-4 水溶液をダブルジェット法で添加した。この時 A g-4 水溶液は一定の流量で 16 分間にわたって添加し、X-4 水溶液は p A g を 9.10 に保つように添加した。

【0411】

(添加6)

最初の 5 分間に、黄血塩水溶液をトータルの銀に対して 5×10^{-6} mol/molAg となるように定量で添加した。続いて 10 分間は、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 7.5 になるようにして添加を行った。

【0412】

その後、通常のプロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン 1 を添加し、56℃で pH 5.8、pAg 8.9 になるように調整した。

【0413】

得られた粒子は、全投影面積の 50% 以上が円相当径 1.2 μm 以上、粒子厚み 0.20 μm 未満であり、全粒子のアスペクト比の平均値が 6.0、AgI 含有量の平均値が 3.94 モル%である平行な主平面が (111) 面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPS で測定されたハロゲン化銀粒子表面の AgI 含有量は 2.1 モル%であった。また全粒子の円相当径の変動係数は 24% であった。また、AgCl 含量が 0 モル%であった。

【0414】

(EM-A2 及び EM-A3) の調製

乳剤 EM-1 の粒子成長条件等を適当に変化させることにより、粒子厚みの異なる平板乳剤を調製した。全投影面積の 50% 以上を占める粒子の厚みは EM-A2 が 0.10 μm 以下、EM-A3 が 0.07 μm 以下であった。粒子厚み以外は円相当径、AgI 含有量とも乳剤 EM-A1 と同じである。

【0415】

(EM-A4 ~ EM-A6) の調製

乳剤 EM-A1 ないし EM-A3 調製中のゼラチン 1 を本発明の修飾ゼラチン 1b に等量置き換える以外は同様にして各々 EM-A4 ~ EM-A6 を調製した。

【0416】

(EM-A7 ~ EM-A9) の調製

乳剤 EM-A1 ないし EM-A3 調製中のゼラチン 1 を本発明の修飾ゼラチン 2a に等量置き換える以外は同様にして各々 EM-A7 ~ EM-A9 を調製した。

【 0 4 1 7 】

(平板粒子の透過型電子顕微鏡による観察)

EM-A 1 ないし A 9 は何れも平板粒子のフリンジ部に転位線が 1 粒子当たり 1 0 本以上観察された。

【 0 4 1 8 】

(化学増感)

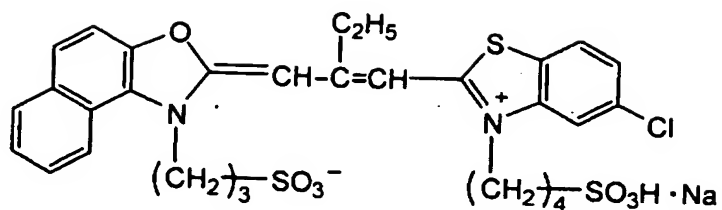
上記 EM-A 1 ないし EM-A 9 に対して前記増感色素 E x s - 1 及び下記増感色素 1、増感色素 2、増感色素 3、下記化合物 E x A - 4、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N, N - ジメチルセレノ尿素を順次添加し最適に化学増感を施した後、前記の水溶性メルカプト化合物 E x A - 1 および前記実施例 3 の化合物 E x A - 3 を 4 : 1 の比率で合計でハロゲン化銀 1 モル当たり 3.6×10^{-4} モル添加することにより化学増感を終了させた。

【 0 4 1 9 】

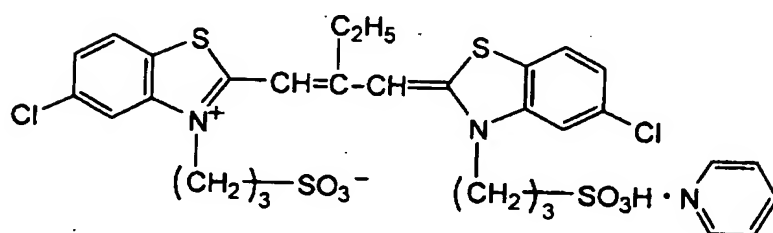
増感色素 1、増感色素 2、増感色素 3

【化 29】

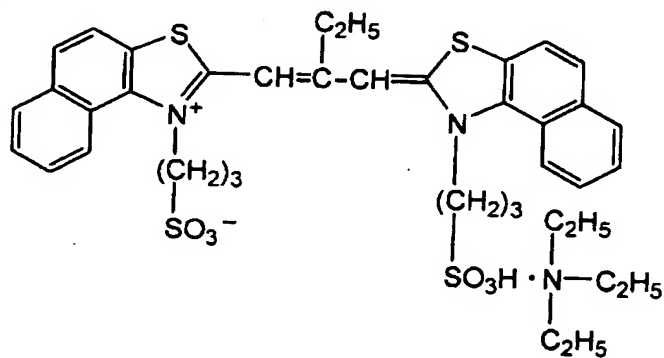
増感色素 1



増感色素 2



増感色素 3

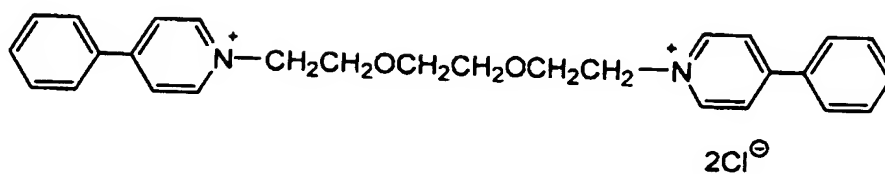


【0420】

化合物 E x A - 4

【化 30】

化合物 E x A - 4



本実施例で使用する乳剤の特性を表 5 に示す。

【 0 4 2 1 】

【表 5】

表 5

乳剤名	平均 ヨード (モル%)	球相当径 (μm)	アスペクト 比	円相当径 (μm)	粒子厚み (μm)	形 状
EM-A1	3.94	0.76	6.0	1.2	0.20	平板
EM-B	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
EM-C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
EM-D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	平板
EM-E	5	0.92	14	2	0.14	平板
EM-F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	平板
EM-G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
EM-H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	平板
EM-I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	平板
EM-J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
EM-K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
EM-L	5.5	1.4	9.8	2.6	0.27	平板
EM-M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
EM-N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
EM-O	1.8	0.19	—	—	—	立方体

【 0 4 2 2 】

表 5 において、乳剤 EM-A1 以外の平板状粒子においても高圧電子顕微鏡を用いると、特開平 3-237450 号に記載されているような転位線が観察される。

【 0 4 2 3 】

本実施例で使用する乳剤に用いる増感色素の種類及び添加量を表 6 に示す。

【 0 4 2 4 】

【表6】

表 6

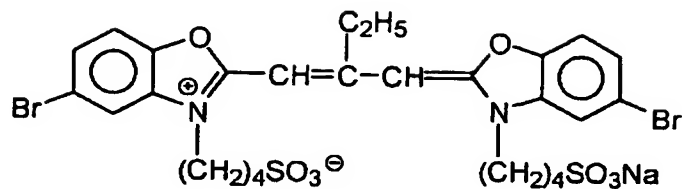
乳剤名	増感色素	添加量(μL/μL銀)
EM-A1 ~EM-A9 (共通)	増感色素 1	8.60×10^{-4}
	増感色素 2	4.48×10^{-4}
	増感色素 3	1.32×10^{-5}
EM-B	増感色素 1	6.50×10^{-4}
	増感色素 2	3.40×10^{-4}
	増感色素 3	1.00×10^{-5}
EM-C	増感色素 1	7.80×10^{-4}
	増感色素 2	4.08×10^{-4}
	増感色素 3	1.20×10^{-5}
EM-D	増感色素 1	5.44×10^{-4}
	増感色素 2	2.35×10^{-4}
	増感色素 3	7.26×10^{-6}
EM-E	増感色素 4	7.73×10^{-4}
	増感色素 5	1.65×10^{-4}
	増感色素 6	6.20×10^{-5}
EM-F	増感色素 4	8.50×10^{-4}
	増感色素 5	1.82×10^{-4}
	増感色素 6	6.82×10^{-5}
EM-G	増感色素 4	1.00×10^{-3}
	増感色素 5	2.15×10^{-4}
	増感色素 6	8.06×10^{-5}
EM-H	増感色素 4	6.52×10^{-4}
	増感色素 5	1.35×10^{-4}
	増感色素 6	2.48×10^{-5}
EM-I	増感色素 8	6.09×10^{-4}
	増感色素13	1.26×10^{-4}
	増感色素 6	2.32×10^{-5}
EM-J	増感色素 7	7.65×10^{-4}
	増感色素 8	2.74×10^{-4}
EM-K	増感色素 4	6.27×10^{-4}
	増感色素 5	2.24×10^{-4}
EM-L	増感色素 9	1.42×10^{-4}
	増感色素10	1.18×10^{-4}
	増感色素11	1.03×10^{-5}
EM-M	増感色素 9	2.43×10^{-4}
	増感色素10	2.43×10^{-4}
	増感色素11	2.43×10^{-4}
EM-N	増感色素 9	3.28×10^{-4}
	増感色素10	3.28×10^{-4}
	増感色素11	3.28×10^{-4}
EM-O	増感色素10	3.37×10^{-4}
	増感色素11	3.37×10^{-4}
	増感色素12	3.37×10^{-4}

【0425】

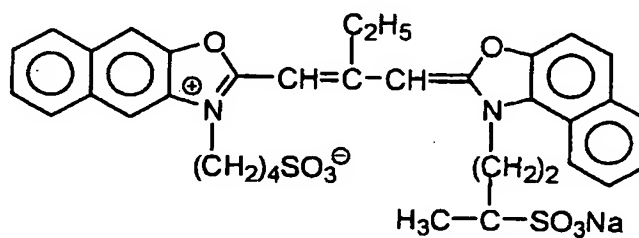
增感色素 4、增感色素 5、增感色素 6

【化 3 1】

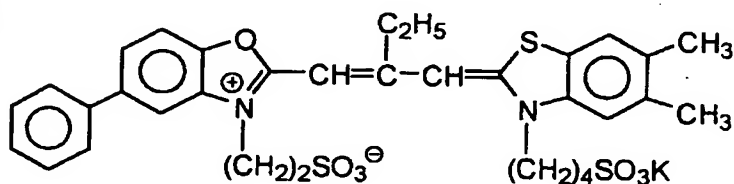
增感色素 4



增感色素 5



增感色素 6

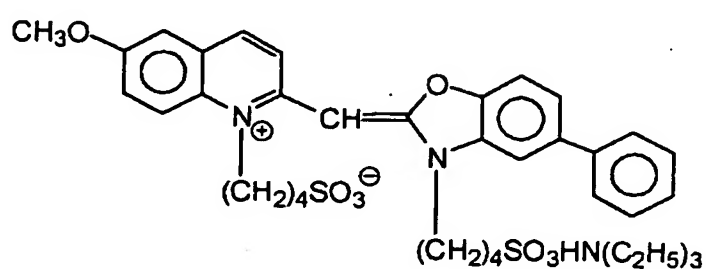


【0 4 2 6】

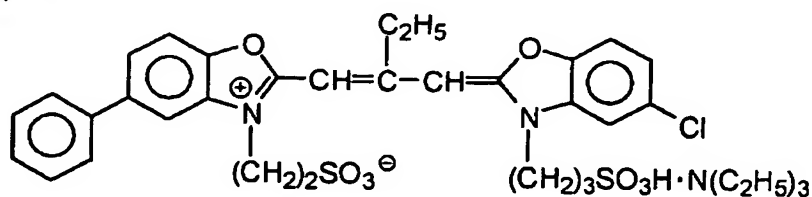
增感色素 7、增感色素 8

【化 3 2】

增感色素 7



增感色素 8

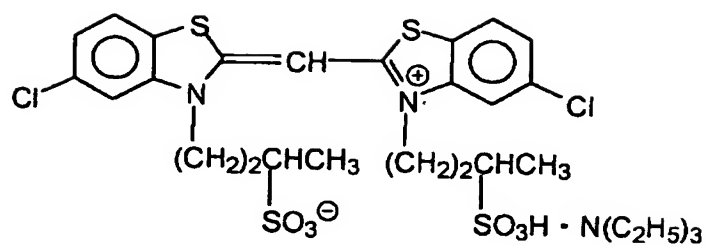


【0427】

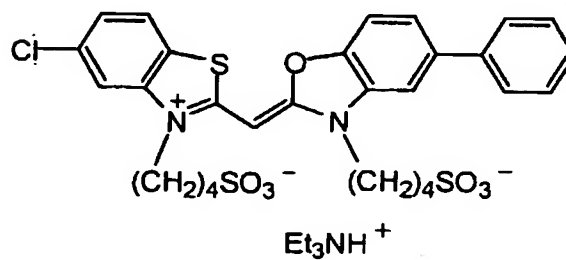
增感色素 9、增感色素 10

【化 33】

增感色素 9



增感色素 10

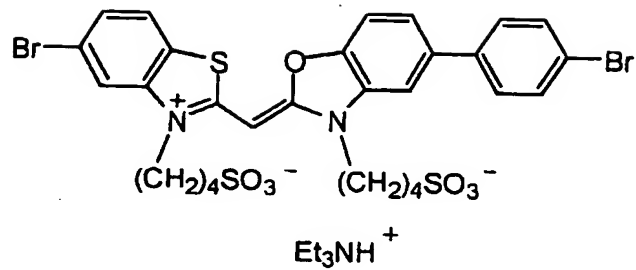


【0428】

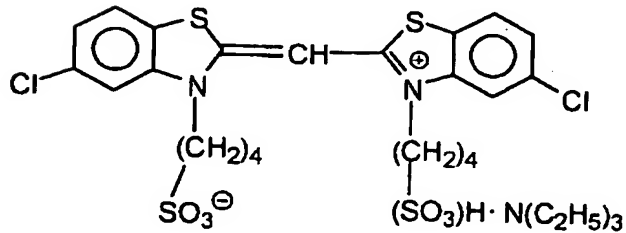
增感色素 11、增感色素 12、增感色素 13

【化 3 4】

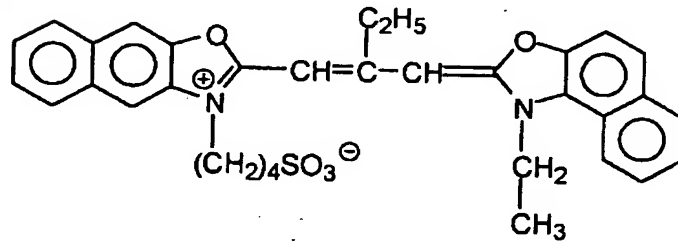
増感色素 1 1



増感色素 1 2



増感色素 1 3



【0 4 2 9】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。

【0 4 3 0】

1) 第 1 層及び下塗り層

厚さ 90 μm のポリエチレンナフタレート (PEN) 支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力 2.66 $\times 10^5$ Pa、雰囲気気体中の H_2O 分圧 7.5 %、放電周波数 30 kHz、出力 2500 W、処理強度 0.5 $\text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分} / \text{m}^2$ でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第 1 層として下記組成の塗布液を特公昭 58-4589 号公報に記載のバー塗布法を用いて、5 mL / m^2 の塗布量で塗布した。

【0 4 3 1】

導電性微粒子分散液 ($\text{SnO}_2 / \text{Sb}_2\text{O}_5$ 粒子濃度

50 質量部

10%の水分散液。1次粒子径 $0.005\mu\text{m}$ の
2次凝集体でその平均粒径が $0.05\mu\text{m}$)

ゼラチン	0.5	質量部
水	49	質量部
ポリグリセロールポリグリシジルエーテル	0.16	質量部
ポリ(重合度20)オキシエチレン	0.1	質量部

ソルビタンモノラウレート。

【0432】

さらに、第1層を塗設後、直径20cmのステンレス巻芯に巻付けて、 110°C (PEN支持体の $T_g: 119^{\circ}\text{C}$) で48時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第1層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、 $10\text{mL}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布した。

【0433】

ゼラチン	1.01	質量部
サリチル酸	0.30	質量部
レゾルシン	0.40	質量部
ポリ(重合度10)オキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.11	質量部
水	3.53	質量部
メタノール	84.57	質量部
n-プロパノール	10.08	質量部。

【0434】

さらに、後述する第2、第3層を第1層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を反対側に重層塗布することによりハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

【0435】

2) 第2層(透明磁気記録層)

(i) 磁性体の分散

Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性体(平均長軸長: $0.25\mu\text{m}$ 、 $S_{\text{BET}}: 39\text{m}^2$)

／g、 $H_c : 6.56 \times 10^4 \text{ A/m}$ 、 $\sigma_s : 77.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\sigma_r : 37.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$) 1100質量部、水220質量部及びシランカップリング剤〔3-(ポリ(重合度10)オキシエチニル)オキシプロピル トリメトキシシラン〕165質量部を添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し水を除去した後、110℃で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

【0436】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

【0437】

上記表面処理済み磁気粒子	855	g
ジアセチルセルロース	25.3	g
メチルエチルケトン	136.3	g
シクロヘキサノン	136.3	g

さらに、以下の処方で、サンドミル(1/4Gのサンドミル)にて2000rpm、4時間微細分散した。メディアは1mmΦのガラスビーズを用いた。

【0438】

上記混練液	45	g
ジアセチルセルロース	23.7	g
メチルエチルケトン	127.7	g
シクロヘキサノン	127.7	g

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

【0439】

(ii)磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	674	g
ジアセチルセルロース溶液	24280	g

(固形分4.34%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

シクロヘキサノン	46	g
----------	----	---

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。

【0440】

以下の処方で本発明の α -アルミナ研磨材分散液を作製した。

【0441】

(a) スミコランダムAA-1.5 (平均1次粒子径1.5 μm , 比表面積1.3 m^2/g)

粒子分散液の作製

スミコランダムAA-1.5	152 g
シランカップリング剤KBM903 (信越シリコーン社製)	0.48 g
ジアセチルセルロース溶液	227.52 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル(1/4 Gのサンドミル)を用いて800 rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm Φ のジルコニアビーズを用いた。

【0442】

(b) コロイダルシリカ粒子分散液(微小粒子)

日産化学(株)製の「MEK-ST」を使用した。

【0443】

これは、メチルエチルケトンを分散媒とした、平均1次粒子径0.015 μm のコロイダルシリカの分散液であり、固形分は30%である。

【0444】

(iii)第2層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液	19053 g
ジアセチルセルロース溶液	264 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

コロイダルシリカ分散液「MEK-ST」[分散液b]	128 g
---------------------------	-------

(固形分30%)

AA-1.5分散液 [分散液a]	12 g
------------------	------

ミリオネートMR-400(日本ポリウレタン(株)製) 希釈液	203 g
--------------------------------	-------

(固形分20%、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

メチルエチルケトン 1 7 0 g

シクロヘキサノン 1 7 0 g

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量 29.3 mL/m^2 になるように塗布した。乾燥は 110°C で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは $1.0 \mu\text{m}$ だった。

【 0 4 4 5 】

3) 第3層 (高級脂肪酸エステル滑り剤含有層)

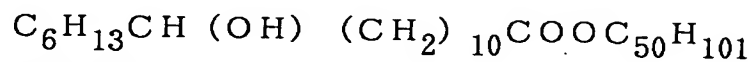
(i) 滑り剤の分散原液の作製

下記のア液を 100°C 加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

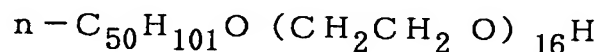
【 0 4 4 6 】

ア液

下記化合物 3 9 9 質量部



下記化合物 1 7 1 質量部



シクロヘキサノン 8 3 0 質量部。

【 0 4 4 7 】

イ液

シクロヘキサノン 8 6 0 0 質量部。

【 0 4 4 8 】

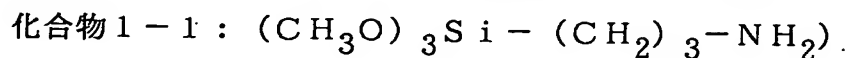
(ii) 球状無機粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状無機粒子分散液 [c 1] を作製した。

【 0 4 4 9 】

イソプロピルアルコール 9 3 . 5 4 質量部

シランカップリング剤 K B M 9 0 3 (信越シリコーン社製)



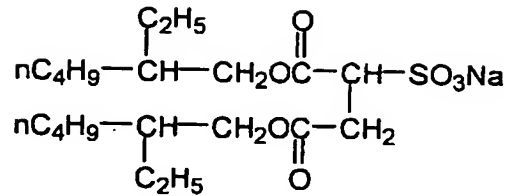
5 . 5 3 質量部

化合物 1-2

2 . 9 3 質量部

【化 3 5】

化合物 1 - 2



【0 4 5 0】

シーホスタKEP50

88.00質量部

(非晶質球状シリカ、平均粒子径0.5 μm、日本触媒(株)製)。

【0 4 5 1】

上記処方にて10分間攪拌後、更に以下を追添する。

【0 4 5 2】

ジアセトンアルコール

252.93質量部

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて3時間分散し、球状無機粒子分散液c1を完成させた。

【0 4 5 3】

(iii) 球状有機高分子粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液[c2]を作製した。

【0 4 5 4】

XC99-A8808 (東芝シリコーン(株)製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径0.9 μm)

60質量部

メチルエチルケトン

120質量部

シクロヘキサノン

120質量部

(固形分20%、溶媒：メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて2時間分散し球状有機高分子粒子分散液c2を完成させた。

【0 4 5 5】

(iv) 第 3 層塗布液の作製

前述、滑り剤分散原液 5 4 2 g に下記を加え第 3 層塗布液とした。

【 0 4 5 6 】

ジアセトンアルコール	5 9 5 0	g
シクロヘキサノン	1 7 6	g
酢酸エチル	1 7 0 0	g
上記シーホスタ K E P 5 0 分散液 [c 1]	5 3 . 1	g
上記球状有機高分子粒子分散液 [c 2]	3 0 0	g
F C 4 3 1	2 . 6 5	g

(3 M (株) 製、固形分 5 0 %、溶剤：酢酸エチル)

B . Y K 3 1 0	5 . 3	g
---------------	-------	---

(B Y K ケ ミ ジャ パ ン (株) 製、固形分含量 2 5 %) 。

【 0 4 5 7 】

上記第 3 層塗布液を第 2 層の上に $1 0 . 3 5 \text{ mL} / \text{m}^2$ の塗布量で塗布し、 $1 1 0^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、更に $9 7^{\circ}\text{C}$ で 3 分間後乾燥した。

【 0 4 5 . 8 】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

【 0 4 5 9 】

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	U V : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	H B S : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

【 0 4 6 0 】

各成分に対応する数字は、 g / m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀

については銀換算の塗布量を示す。

【0461】

第1層（第1ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.122
0.07 μ mの沃臭化銀乳剤	銀	0.01
ゼラチン		0.919
ExM-1		0.066
ExC-1		0.002
ExC-3		0.002
Cpd-2		0.001
F-8		0.010
HBS-1		0.005
HBS-2		0.002。

【0462】

第2層（第2ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.055
ゼラチン		0.425
ExF-1		0.002
F-8		0.012
固体分散染料 ExF-7		0.120
HBS-1		0.074。

【0463】

第3層（中間層）

ExC-2		0.050
Cpd-1		0.090
ポリエチルアクリレートラテックス		0.200
HBS-1		0.100
ゼラチン		0.700。

【0464】

第4層（低感度赤感乳剤層）

EM-D	銀	0. 577
EM-C	銀	0. 347
Exc-1		0. 188
Exc-2		0. 011
Exc-3		0. 075
Exc-4		0. 121
Exc-5		0. 010
Exc-6		0. 007
Exc-8		0. 050
Exc-9		0. 020
Cpd-2		0. 025
Cpd-4		0. 025
HBS-1		0. 114
HBS-5		0. 038
ゼラチン		1. 474。

【0465】

第5層（中感度赤感乳剤層）

EM-B	銀	0. 435
EM-C	銀	0. 432
Exc-1		0. 154
Exc-2		0. 068
Exc-3		0. 018
Exc-4		0. 103
Exc-5		0. 023
Exc-6		0. 010
Exc-8		0. 016
Exc-9		0. 005
Cpd-2		0. 036

C p d - 4	0. 0 2 8
H B S - 1	0. 1 2 9
ゼラチン	1. 0 8 6。

【0466】

第6層（高感度赤感乳剤層）

EM-A 1	銀	1. 1 1 2
E x C - 1		0. 1 7 5
E x C - 3		0. 0 3 8
E x C - 6		0. 0 2 9
E x C - 8		0. 1 1 2
E x C - 9		0. 0 2 0
C p d - 2		0. 0 6 4
C p d - 4		0. 0 3 3
H B S - 1		0. 3 2 9
H B S - 2		0. 1 2 0
ゼラチン		1. 2 4 5。

【0467】

第7層（中間層）

C p d - 1	0. 0 9 4
C p d - 6	0. 3 6 9
固体分散染料 E x F - 4	0. 0 3 0
H B S - 1	0. 0 4 9
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 0 8 8
ゼラチン	0. 8 8 6。

【0468】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

EM-J	銀	0. 2 9 3
EM-K	銀	0. 2 9 3
C p d - 4		0. 0 3 0

ExM-2	0. 120
ExM-3	0. 016
ExM-4	0. 026
ExY-1	0. 016
ExY-4	0. 036
ExC-7	0. 026
HBS-1	0. 090
HBS-3	0. 003
HBS-5	0. 030
ゼラチン	0. 610。

【0469】

第9層（低感度緑感乳剤層）

EM-H	銀	0. 329
EM-G	銀	0. 333
EM-I	銀	0. 088
ExM-2		0. 378
ExM-3		0. 047
ExY-1		0. 017
ExC-7		0. 007
HBS-1		0. 098
HBS-3		0. 010
HBS-4		0. 077
HBS-5		0. 548
Cpd-5		0. 010
ゼラチン		1. 470。

【0470】

第10層（中感度緑感乳剤層）

EM-F	銀	0. 457
ExM-2		0. 032

ExM-3	0.029
ExM-4	0.029
ExY-3	0.007
ExC-6	0.010
ExC-7	0.012
ExC-8	0.010
HBS-1	0.065
HBS-3	0.002
HBS-5	0.020
Cpd-5	0.004
ゼラチン	0.446。

【0471】

第11層（高感度緑感乳剤層）

EM-E	銀	0.794
ExC-6		0.002
ExC-8		0.010
ExM-1		0.013
ExM-2		0.011
ExM-3		0.030
ExM-4		0.017
ExY-3		0.003
Cpd-3		0.004
Cpd-4		0.007
Cpd-5		0.010
HBS-1		0.148
HBS-5		0.037
ポリエチルアクリレートラテックス		0.099
ゼラチン		0.939。

【0472】

第12層（イエローフィルター層）

C p d - 1		0. 094
固体分散染料 E x F - 2		0. 150
固体分散染料 E x F - 5		0. 010
油溶性染料 E x F - 6		0. 010
H B S - 1		0. 049
ゼラチン		0. 630。

【0473】

第13層（低感度青感乳剤層）

EM-O	銀	0. 112
EM-M	銀	0. 320
EM-N	銀	0. 240
E x C - 1		0. 027
E x C - 7		0. 013
E x Y - 1		0. 002
E x Y - 2		0. 890
E x Y - 4		0. 058
C p d - 2		0. 100
C p d - 3		0. 004
H B S - 1		0. 222
H B S - 5		0. 074
ゼラチン		2. 058。

【0474】

第14層（高感度青感乳剤層）

EM-L	銀	0. 714
E x Y - 2		0. 211
E x Y - 4		0. 068
C p d - 2		0. 075
C p d - 3		0. 001

HBS-1	0.071
ゼラチン	0.678。

【0475】

第15層（第1保護層）

0.07 μ mの沃臭化銀乳剤	銀	0.301
UV-1		0.211
UV-2		0.132
UV-3		0.198
UV-4		0.026
F-18		0.009
S-1		0.086
HBS-1		0.175
HBS-4		0.050
ゼラチン		1.984。

【0476】

第16層（第2保護層）

H-1	0.400
B-1（直径1.7 μ m）	0.050
B-2（直径1.7 μ m）	0.150
B-3	0.050
S-1	0.200
ゼラチン	0.750。

【0477】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F-1ないしF-19及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。有機固体分散染料の分散物の調整

第12層のE x F-2を次の方法で分散した。

【0478】

ExF-2のウェットケーキ(17.6質量%の水を含む) 2.800kg
 オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム

(31質量%水溶液) 0.376kg

F-15(7%水溶液) 0.011kg

水 4.020kg

計 7.210kg。

【0479】

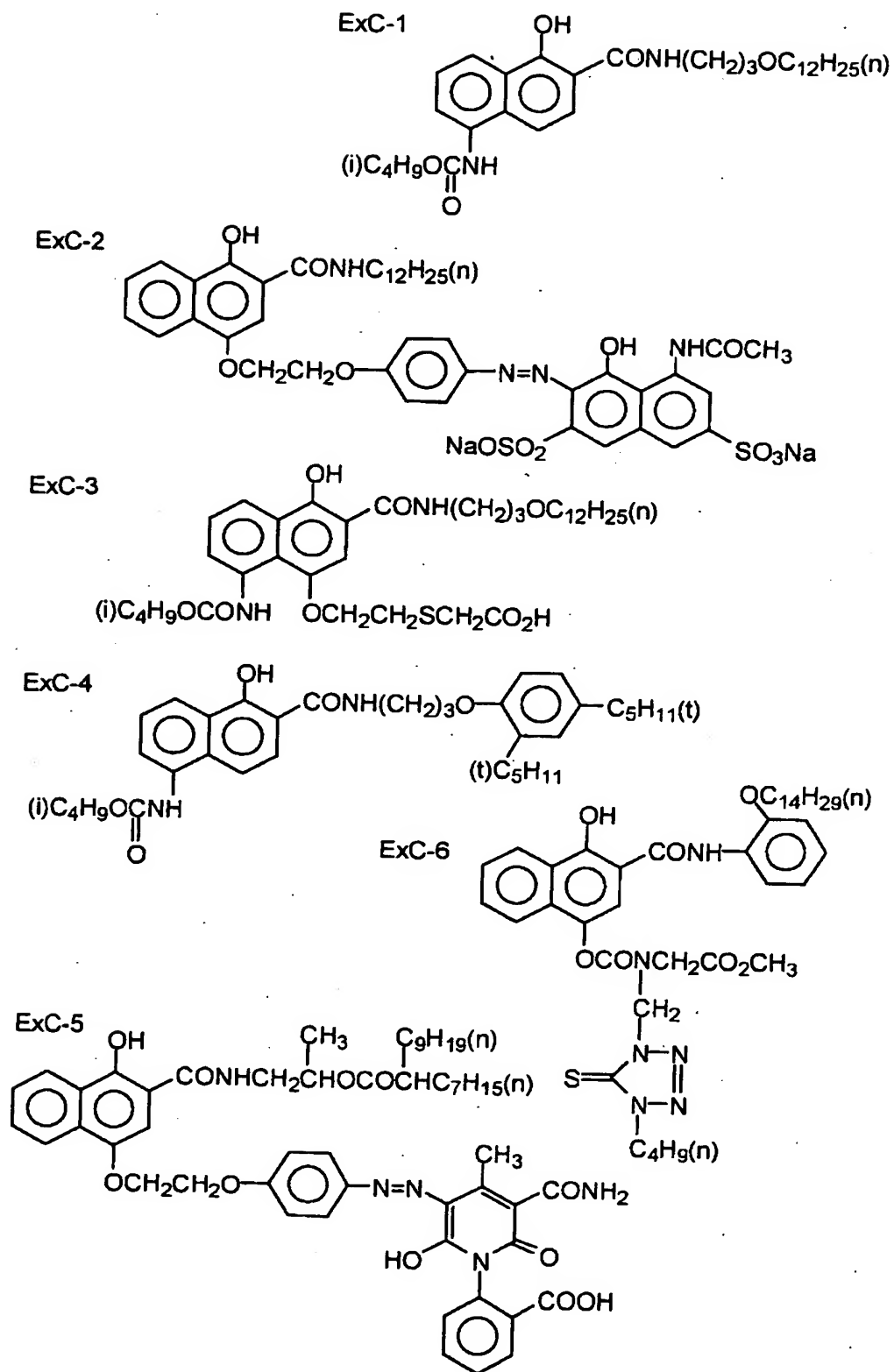
(NaOHでpH=7.2に調整)

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミルLMK-4を用い、周速10m/s、吐出量0.6kg/min、0.3mm径のジルコニアビーズ充填率80%で分散液の吸光度比が0.29になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.29 μ mであった。同様にして、ExF-4およびExF-7の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28 μ m、0.49 μ mであった。ExF-5は欧州特許第549,489Aの実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μ mであった。

以下、各層に用いた化合物を示す。

【0480】

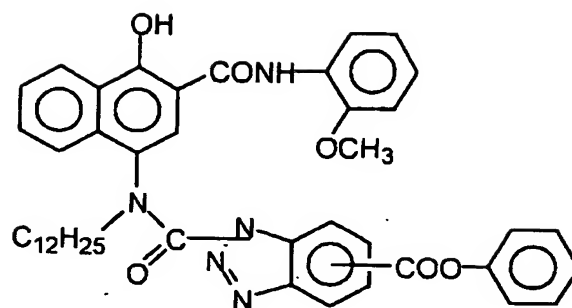
【化 36】



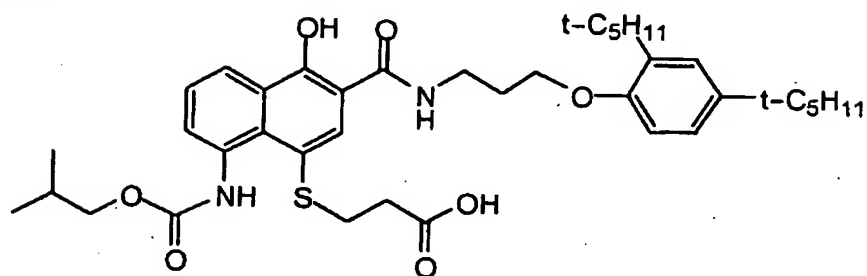
【0481】

【化 37】

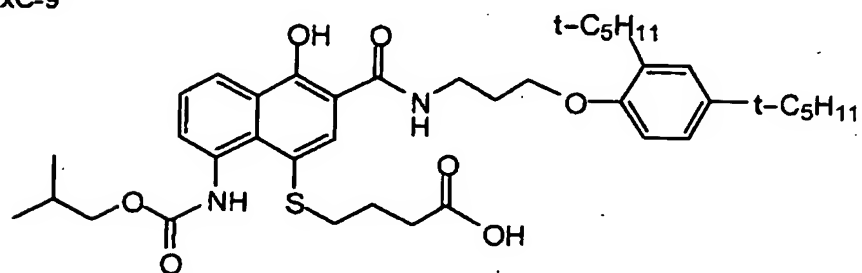
ExC-7



ExC-8

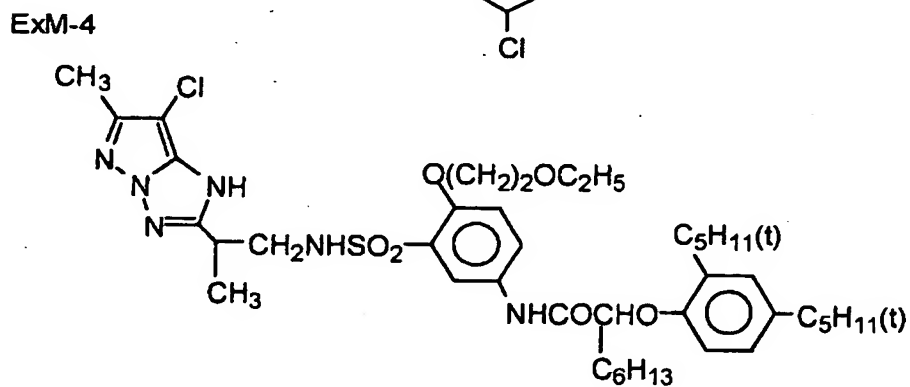
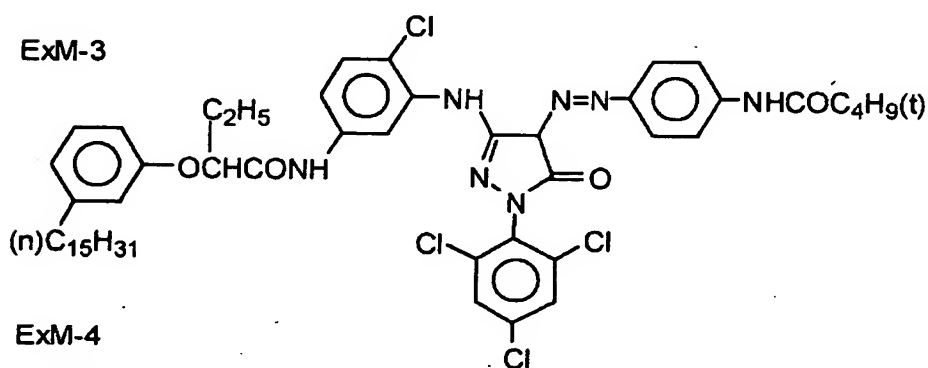
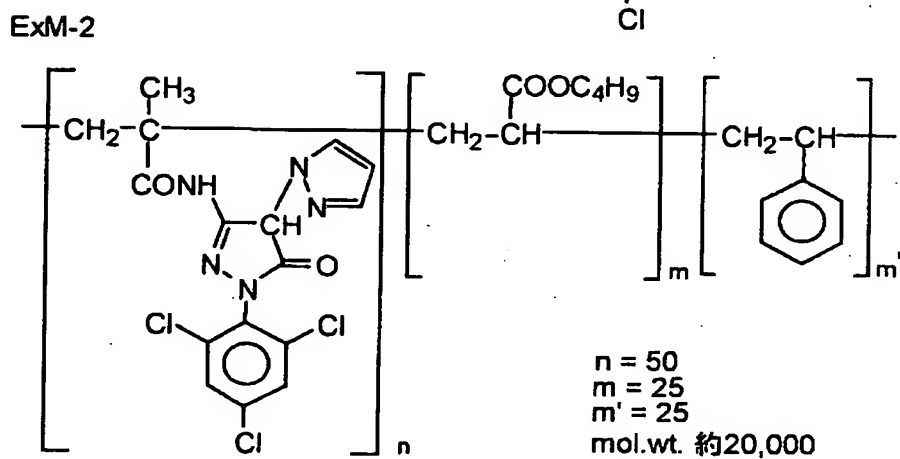
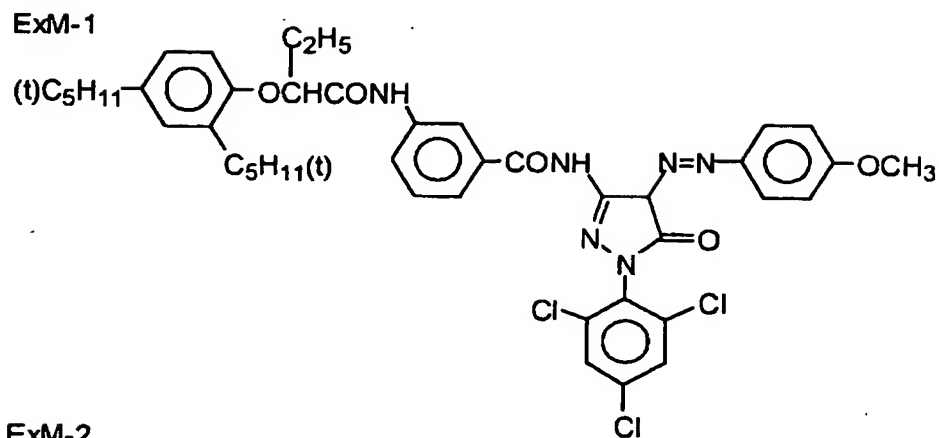


ExC-9



【0482】

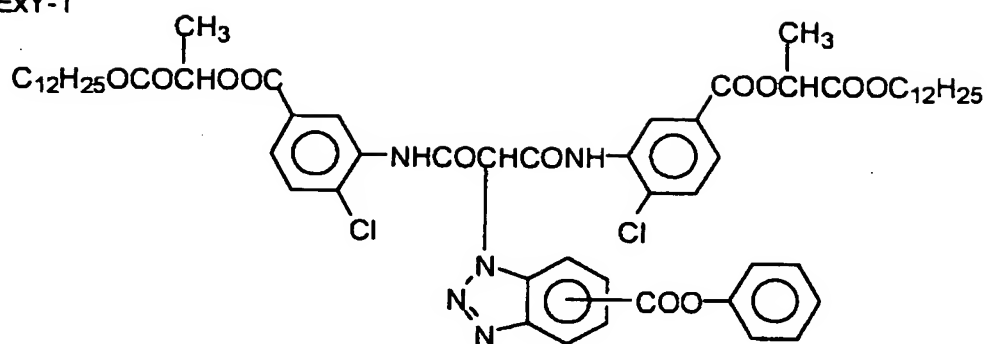
【化 3 8】



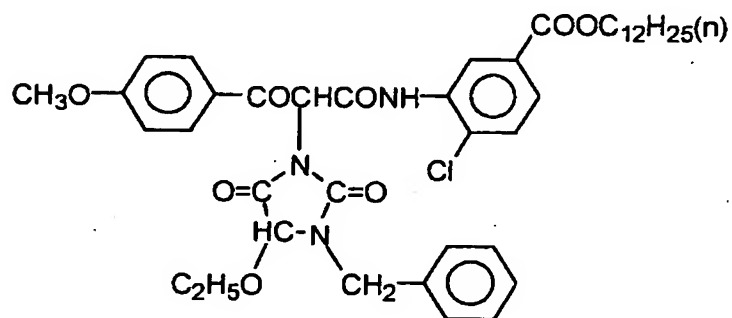
【0 4 8 3】

【化 39】

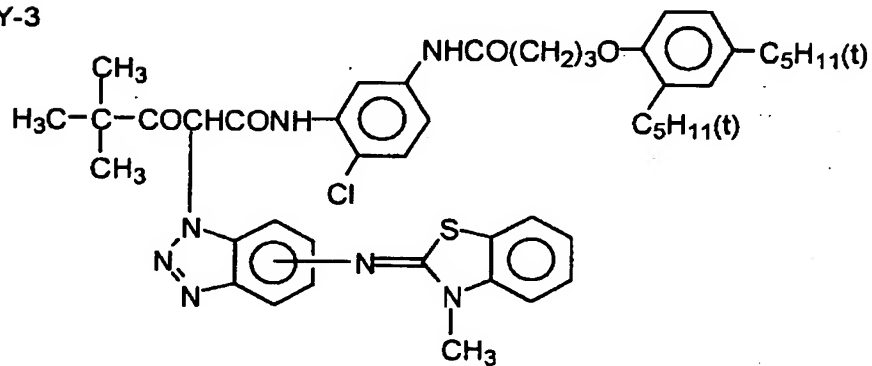
ExY-1



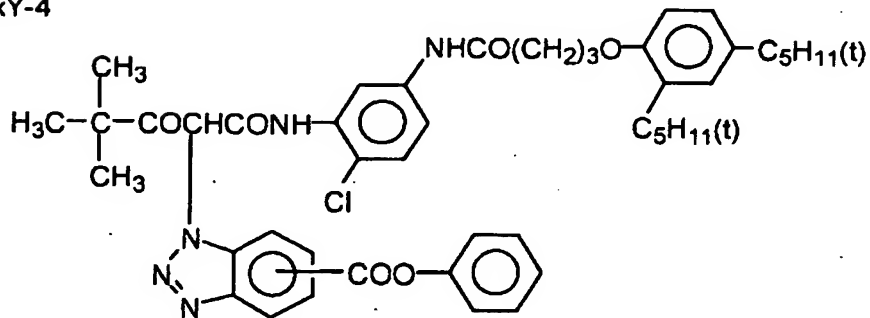
ExY-2



ExY-3

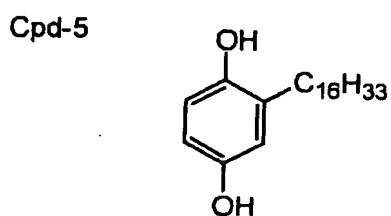
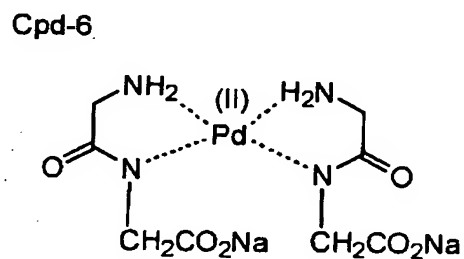
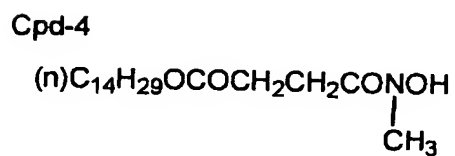
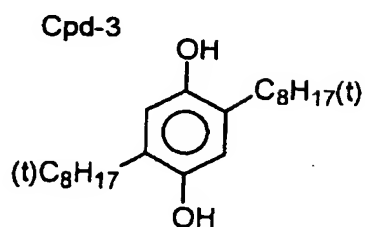
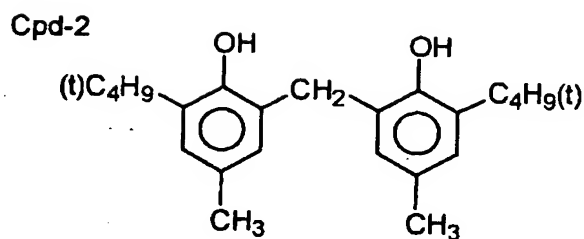
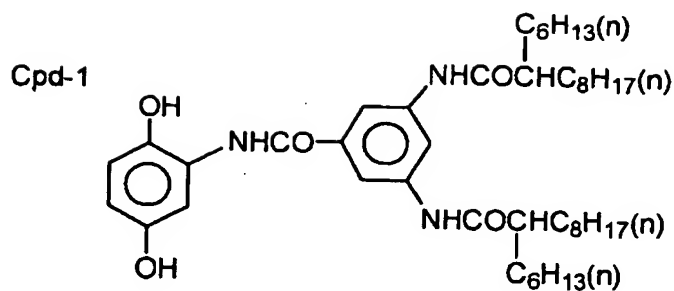


ExY-4

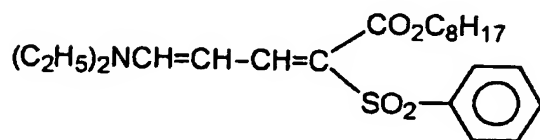


【0484】

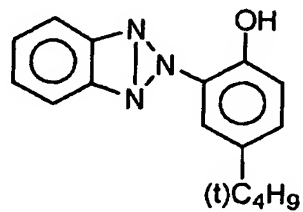
【化 4 0】



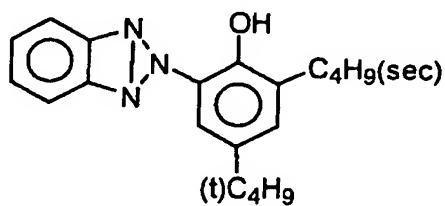
UV-1



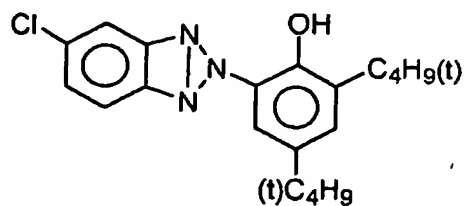
UV-2



UV-3



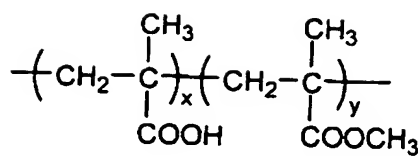
UV-4



【 0 4 8 5】

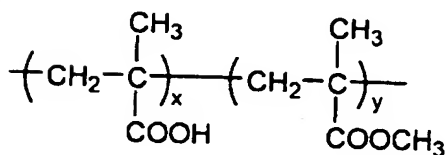
【化 4 1】

B-1



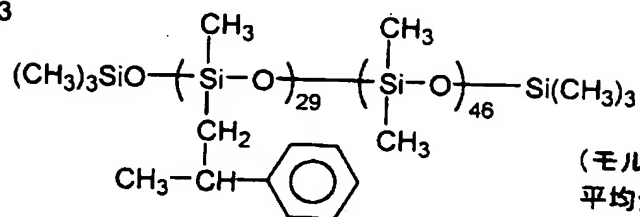
$x/y=10/90$ (質量比)
平均分子量：約35,000

B-2



$x/y=40/60$ (質量比)
平均分子量：約20,000

B-3

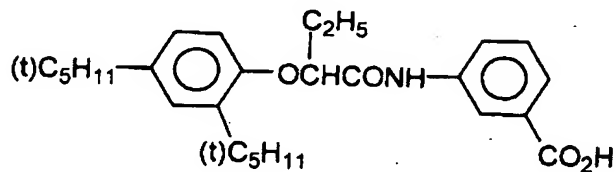


(モル比)
平均分子量：約8,000

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n - ブチルフタレート

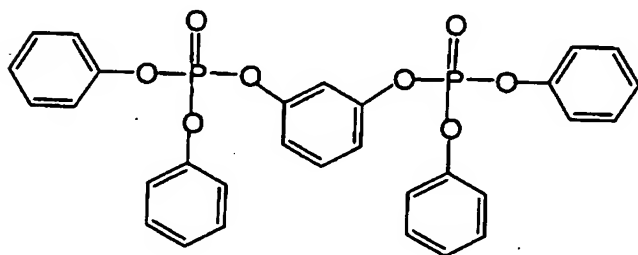
HBS-3



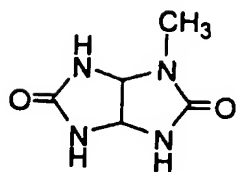
HBS-4

トリ (2 - エチルヘキシル) ホスフェート

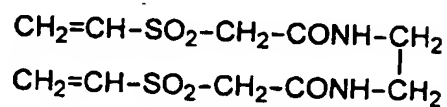
HBS-5



S-1



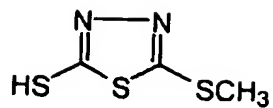
H-1



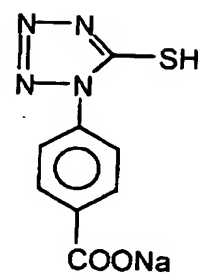
【 0 4 8 6 】

【化 4 2】

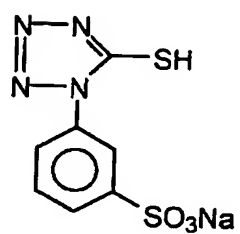
F-1



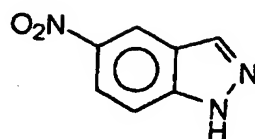
F-2



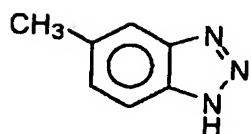
F-3



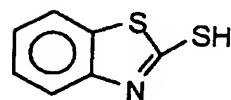
F-4



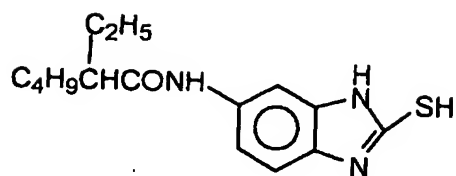
F-5



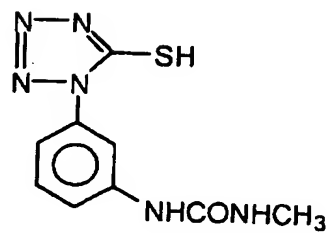
F-6



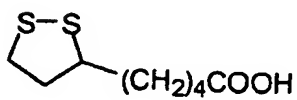
F-7



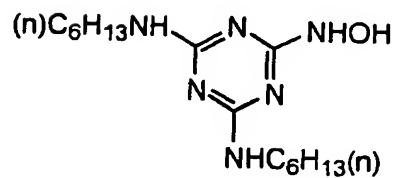
F-8



F-9



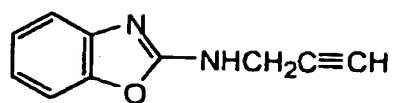
F-10



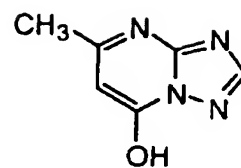
【 0 4 8 7 】

【化 4 3】

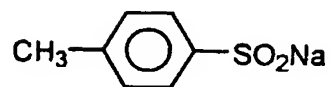
F-11



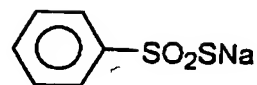
F-12



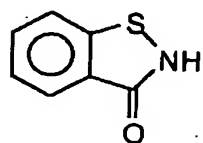
F-13



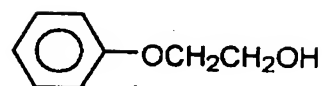
F-14



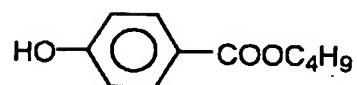
F-15



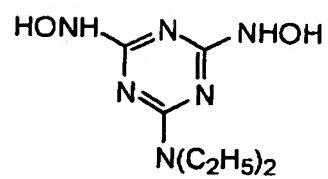
F-16



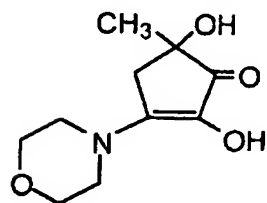
F-17



F-18

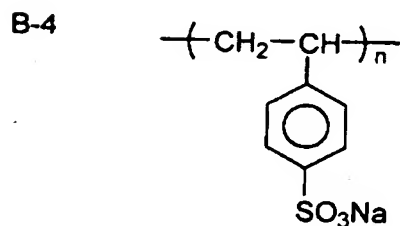
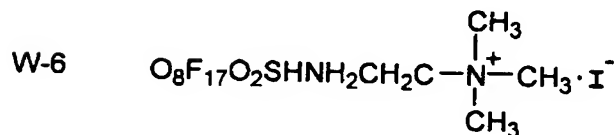
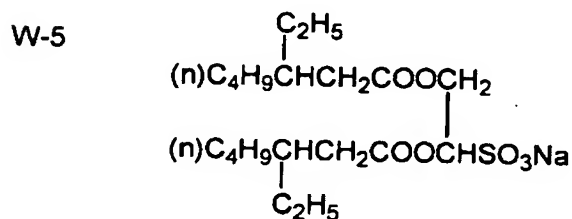
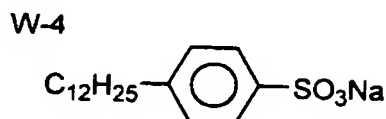
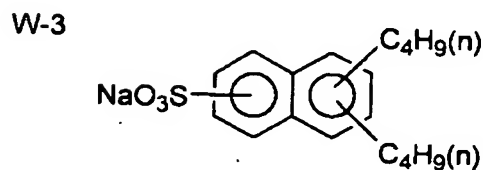
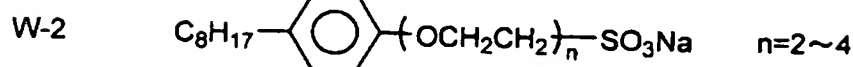
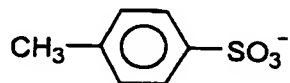
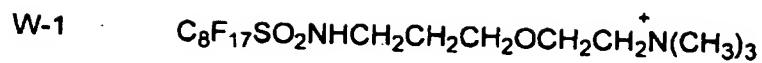


F-19

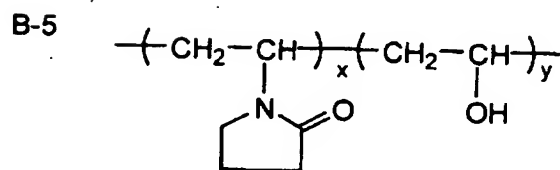


【 0 4 8 8 】

【化 4 4】

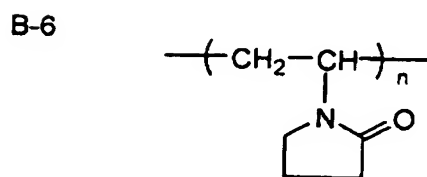


平均分子量：約750,000



$x/y=70/30$ (質量比)

平均分子量：約17,000

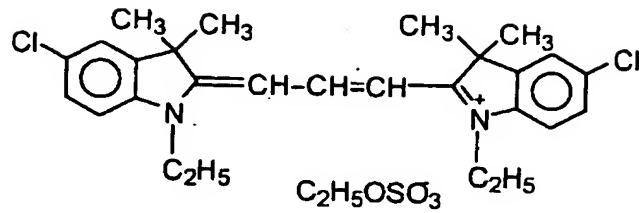


平均分子量：約10,000

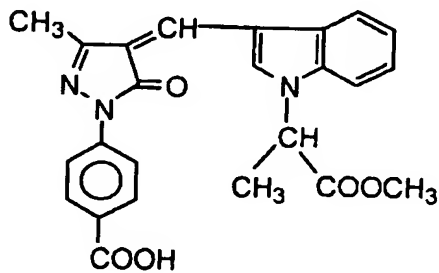
【0 4 8 9】

【化 45】

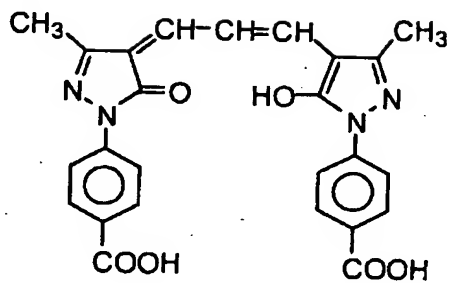
ExF-1



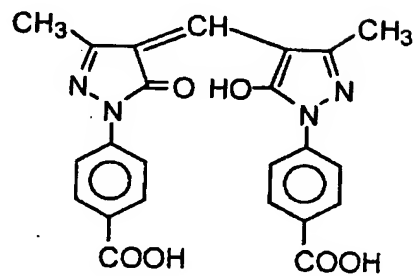
ExF-2



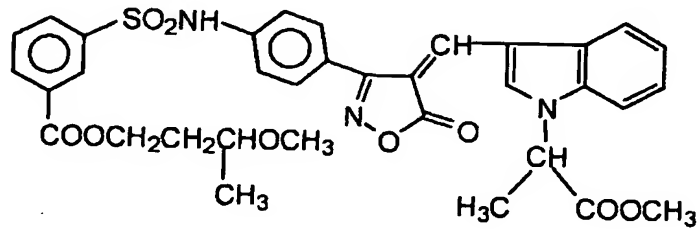
ExF-4



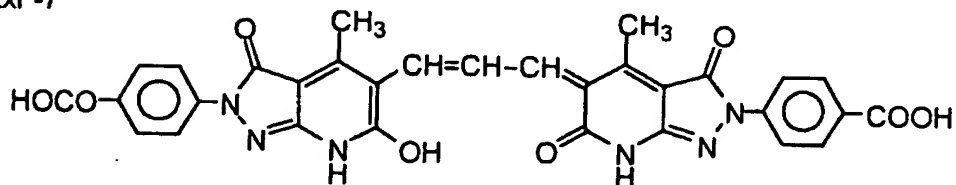
ExF-5



ExF-6



ExF-7



上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料を試料401とする。

【 0 4 9 0 】

(試料 4 0 2 及び 4 0 3 の作成)

試料 4 0 1 において、第 6 層の乳剤 EM-A 1 を乳剤 EM-A 2 または EM-A 3 に等銀量となるように置き換えた以外同様にして試料 4 0 2 及び 4 0 3 を作成した。

【 0 4 9 1 】

(試料 4 0 4 ~ 4 0 6 の作成)

試料 4 0 1 ~ 4 0 3 において、各々第 6 層の乳剤 EM-A 1 ないし EM-A 3 を本発明の修飾ゼラチンを添加した乳剤 EM-A 4 ないし EM-A 6 に等銀量となるように置き換えた以外同様にして試料 4 0 4 ~ 4 0 6 を作成した。

【 0 4 9 2 】

これらの試料を 4 0 °C、相対湿度 7 0 % の条件下で 1 4 時間放置した後、色温度 4 8 0 0 -K で連続ウェッジを通して 1 / 100 秒間露光を行い、- 2 0 °C で 1 4 日間 (経時 (i)) 放置した後、下記のカラー現像処理を施した。処理後の試料を赤色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。感度はかぶり濃度プラス 0 . 2 のシアン濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表示した。(試料 4 0 1 の感度を 1 0 0 とした。)

現像は富士写真フイルム社製自動現像機 FP- 3 6 0 B を用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行った。この FP- 3 6 0 B は公開技法 9 4 - 4 9 9 2 号 (社団法人発明協会発行) に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【 0 4 9 3 】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【 0 4 9 4 】

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量 *	タンク容量
発色現像	3 分 5 秒	37.8 °C	20 m L	11.5 L
漂 白	50 秒	38.0 °C	5 m L	5 L
定着 (1)	50 秒	38.0 °C	5 m L	5 L

定着 (2)	50秒	38.0 °C	8 m L	5 L
水 洗	30秒	38.0 °C	17 m L	3 L
安定 (1)	20秒	38.0 °C	17 m L	3 L
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15 m L	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0 °C。		

【 0 4 9 5 】

* 補充量は感光材料 3 5 m m 幅 1. 1 m 当たり (2 4 毎撮り 1 本相当) 。

【 0 4 9 6 】

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 (2) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 m m 幅 1. 1 m 当たりそれぞれ 2. 5 m L、2. 0 m L、2. 0 m L であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【 0 4 9 7 】

上記処理機の開口面積は発色現像液で 100 cm^2 、漂白液で 120 cm^2 、その他の処理液は約 100 cm^2 であった。

【 0 4 9 8 】

以下に処理液の組成を示す。

【 0 4 9 9 】

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3. 0	3. 0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0. 3	0. 3
亜硫酸ナトリウム	3. 9	5. 3
炭酸カリウム	39. 0	39. 0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1. 5	2. 0
臭化カリウム	1. 3	0. 3

沃化カリウム	1. 3 m g	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3 a, 7-テトラザインデン	0. 0 5	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4	3. 3
2-メチル-4-[N-エチル-N- (β-ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	4. 5	6. 5
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	1 0. 0 5	1 0. 1 8。
【0 5 0 0】		

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二 鉄アンモニウム-水塩	1 1 3	1 7 0
臭化アンモニウム	7 0	1 0 5
硝酸アンモニウム	1 4	2 1
コハク酸	3 4	5 1
マレイン酸	2 8	4 2
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H [アンモニア水で調整]	4. 6	4. 0。
【0 5 0 1】		

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の 5 対 9 5 (容量比) 混合液。

【0 5 0 2】

(p H 6. 8)

(定着 (2))

	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (7 5 0 g / L)	240 m L	720 m L
イミダゾール	7	2 1
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	1 5

メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45。

【0503】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B）と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂（同アンバーライトIR-400）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

【0504】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		0.2
(平均重合度10)		
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム		0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩		0.05
1,2,4-トリアゾール		1.3
1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン		0.75
水を加えて		1.0 L
pH		8.5。

【0505】

(経時による写真性変化の評価)

塗布試料の露光後の経時による感度変化を以下の方法で評価した。

【0506】

前記の試料401及～406を、前記と同様に連続ウェッジを通して1/100秒

間露光を施した後、一方を -20°C で14日間（経時(i)）、他方を 40°C 、相対湿度40%で14日間（経時(ii)）の2つの条件で経時させた。その後、前記の現像処理を行い、赤色フィルターでかぶり濃度プラス0.5のマゼンタ濃度を与えるルクス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で感度を求め、経時(i)と経時(ii)の感度変化幅を比較し、経時後の写真性変化を表す値とした。

【0507】

（塗設時の粒子凝集による粒状性悪化の評価）

前記の試料401ないし409において第6層の乳剤を各々 40°C で溶解し8時間経時させた後に各々試料401～409と同様の塗布条件で試料411～419を作製した。これらの試料を 40°C 、相対湿度70%の条件下で14時間放置した後、上記と同様に連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行いカラー現像処理を行った。処理後の試料を赤色フィルターで濃度測定し、感度はかぶり濃度プラス0.2のシアン濃度を与えるルクス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表示した。（試料401の感度を100とした。）

また、試料401～409及び試料411～419の各試料のかぶり濃度プラス0.2の濃度でのRMS粒状度を測定した。結果を表7に示す。

【0508】

【表 7】

表 7

試料 No.	第6層の 乳剤	粒子厚み (μm)	粒子形成過程の ゼラチン	感 度	経時後の写真性 変化(経時(i)と 経時(ii)の変化幅)	粒状度 ($\text{RMS} \times 1000$)	備 考
401	EM-A1	0.20	元ゼラチン1	100	+12	16	比較例
402	EM-A2	0.10	元ゼラチン1	100	+13	14	比較例
403	EM-A3	0.07	元ゼラチン1	105	+15	12	比較例
404	EM-A4	0.20	修飾ゼラチン1b	100	+5	16	本発明
405	EM-A5	0.10	修飾ゼラチン1b	100	+5	14	本発明
406	EM-A6	0.07	修飾ゼラチン1b	105	+5	12	本発明
407	EM-A7	0.20	修飾ゼラチン2a	100	+3	16	本発明
408	EM-A8	0.10	修飾ゼラチン2a	100	+3	14	本発明
409	EM-A9	0.07	修飾ゼラチン2a	105	+3	12	本発明
411	EM-A1	0.20	元ゼラチン1	85	-	22	乳剤溶解経時後
412	EM-A2	0.10	元ゼラチン1	82	-	22	乳剤溶解経時後
413	EM-A3	0.07	元ゼラチン1	87	-	23	乳剤溶解経時後
414	EM-A4	0.20	修飾ゼラチン1b	99	-	17	乳剤溶解経時後
415	EM-A5	0.10	修飾ゼラチン1b	98	-	17	乳剤溶解経時後
416	EM-A6	0.07	修飾ゼラチン1b	98	-	15	乳剤溶解経時後
417	EM-A7	0.20	修飾ゼラチン2a	99	-	16	乳剤溶解経時後
418	EM-A8	0.10	修飾ゼラチン2a	99	-	16	乳剤溶解経時後
419	EM-A9	0.07	修飾ゼラチン2a	102	-	14	乳剤溶解経時後

【0509】

表 7 に示す通り、本発明の請求項 5 の第 3 の乳剤においても感度を損なうことなく、写真性変化を小さくすることができる。特に粒子厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 以下の平板粒子乳剤で有効である。また塗設時の粒子凝集を防止することができ粒状性に優れたハロゲン化銀感光材料を提供できる。

【 0 5 1 0 】

実施例 5：本発明の修飾ゼラチンの多層カラー感光材料における効果を示す。

【 0 5 1 1 】

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤 EM-A 1 1 を調製した。

【 0 5 1 2 】

(EM-A 1 1 の調製)

分子量 15000 の低分子量ゼラチンを 1.0 g と KBr を 1.0 g 含む水溶液 1200 mL を 35°C に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ を 1.9 g 含む水溶液 30 mL、KBr を 1.5 g と分子量 15000 の低分子量ゼラチンを 0.7 g 含む水溶液 30 mL とをダブルジェット法で 30 秒間に亘り添加し、核形成を行った。この時、KBr の過剰濃度を一定に保った。KBr を 6 g 添加し、 75°C に昇温して熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチンを 35 g 添加した。pH を 5.5 に調整した。AgNO₃ を 30 g 含む水溶液 150 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 16 分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -25 mV に保った。さらに、AgNO₃ を 110 g 含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.2 倍になるように流量加速して 15 分間に亘り添加した。この時、サイズが $0.03 \mu\text{m}$ の AgI 微粒子乳剤を沃化銀含有率が 3.8% になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -25 mV に保った。AgNO₃ を 35 g 含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 7 分間に亘り添加した。添加終了時の電位を -20 mV になるように KBr 水溶液の添加を調整した。温度を 40°C にした後、化合物 ExA-5 を KI 換算で 5.6 g 添加し、さらに 0.8 M の亜硫酸ナトリウム水溶液を 64 mL 添加した。さらに NaOH 水溶液を添加して pH を 9.0 に上げ 4 分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pH を 5.5 に戻した。温度を 55°C に戻した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、1

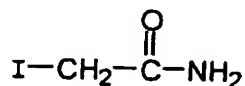
mg を添加し、さらにカルシウム濃度が 1 p p m の石灰処理ゼラチン（元ゼラチン 1）を 1 3 g 添加した（添加 1）。添加終了後、A g N O ₃ を 7 0 g 含む水溶液 2 5 0 m L および K B r 水溶液を電位を 6 0 m V に保ちながら 2 0 分間に亘り添加した。このとき、黄血塩を銀 1 モルに対して 1.0×10^{-5} モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度 1 p p m の石灰処理ゼラチン（元ゼラチン 1）を 8 0 g 添加し（添加 2）、4 0 °C で p H を 5. 8、p A g を 8. 7 に調整した。

【0 5 1 3】

化合物 E x A - 5

【化 4 6】

ExA-5



【0 5 1 4】

上記の乳剤のカルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムの含有量を I C P 発光分光分析法により測定したところ、それぞれ 1 5 p p m、2 p p m および 1 p p m であった。

【0 5 1 5】

上記の乳剤を 5 6 °C に昇温した。まず、サイズが 0. 0 5 μ m の純 A g B r 微粒子乳剤を A g 換算で 1 g 添加し、シェ尔付けした。次に実施例 4 の増感色素 1、2、3 を固体微分散物の形態でそれぞれ銀 1 モル当たり 5.85×10^{-4} モル、 3.06×10^{-4} モル、 9.00×10^{-6} モル添加した。増感色素 1、2、3 の固体微分散物は次のようにして調製した。表 8 に調製条件を示したように、無機塩をイオン交換水に溶解させた後、増感色素を添加し、6 0 °C の条件下でディゾルバー翼を用い 2 0 0 0 r p m で 2 0 分間分散することにより、増感色素 1、2、3 の固体微分散物を得た。増感色素を添加して増感色素の吸着が平衡状態での吸着量の 9 0 % に達したとき、硝酸カルシウムをカルシウム濃度が 2 5 0 p p m となるように添加した。増感色素の吸着量は、遠心沈殿により固層と液層を分離し、最初に加えた増感色素量と上澄み液中の増感色素量との差を測定して、吸着された増感色素量を求めた。硝酸カルシウムの添加後、チオシアン酸カ

リウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N，N－ジメチルセレノウレア及び実施例 2 の化合物 R S－1 を添加し、最適に化学増感した。N，N－ジメチルセレノウレアは銀 1 モルに対して 3.40×10^{-6} モル添加した。化学増感終了時に実施例 2 の化合物 E x A－2 および化合物 E x A－3 を添加して、E M－A 1 1 を調製した。

【0 5 1 6】

【表 8】

表 8

増感色素	増感色素量	NaNO ₃ /Na ₂ SO ₄	水	分散時間	分散温度
1	3質量部	0.8質量部/ 3.2質量部	43質量部	20分	60℃
2/3	4質量部/ 0.12質量部	0.6質量部/ 2.4質量部	42.8質量部	20分	60℃

【0 5 1 7】

(試料 5 0 1 の作製)

上記の乳剤 E M－A 1 1 を実施例 4 の試料 4 0 1 の第 6 層の乳剤 E M－A 1 に同じ銀量となるように置き換えた以外は同様にして、試料 5 0 1 を作成した。

【0 5 1 8】

(試料 5 0 2～5 0 9 の作製)

試料 5 0 2～5 0 9 は、試料 5 0 1 の第 6 層の乳剤 E M－A 1 1 中の添加 1 のゼラチンの半量を、それぞれ順に修飾ゼラチン 1 a～1 f および 2 a、比較ゼラチン 1 に置き換えて調製し、それ以外については試料 5 0 1 と同じようにして多層カラー感光材料を作製した。

【0 5 1 9】

(試料 5 1 0 の作製)

試料 5 1 0 は、試料 5 0 1 の第 6 層の乳剤 E M－A 1 1 中のゼラチンの 1 / 4 を比較ゼラチン 1 に置き換えて調製し、試料 5 0 4 と同量の 4－(5－メルカプト－1－テトラゾリル)安息香酸が導入されるように調整し、それ以外については試料 4 0 1 と同じようにして多層カラー感光材料を作製した。

【 0 5 2 0 】

これらの試料を 4 0 ℃、相対湿度 7 0 % の条件下で 1 4 時間放置した後、以下の評価を行った。

【 0 5 2 1 】

(経時による写真性変化の評価)

塗布試料の経時による保存かぶりの増加を以下の方法で評価した。

前記の試料 5 0 1 ～ 5 1 0 を、一方を - 2 0 ℃ で 1 4 日間 (経時 (i))、他方を 5 0 ℃、相対湿度 6 0 % で 1 4 日間 (経時 (ii)) の 2 つの条件で経時させた。その後、実施例 4 とおなじ露光および現像処理を行い、前記と同様に赤色フィルターでかぶり部分の濃度を測定して、経時 (i) のかぶり濃度に対する経時 (ii) のかぶり濃度の上昇幅を求め、その値を経時によるかぶり増加とした。結果を表 9 に示す。

【 0 5 2 2 】

【表 9】

表 9				
試料 No.	化 合 物	露光前 50℃ 湿度 60% 14 日 カブりの増加	RMS (× 1000)	備 考
501	元ゼラチン A	0. 21	11	比較例
502	修飾ゼラチン 1a	0. 20	11	本発明
503	修飾ゼラチン 1b	0. 15	10	本発明
504	修飾ゼラチン 1c	0. 14	10	本発明
505	修飾ゼラチン 1d	0. 13	10	本発明
506	修飾ゼラチン 1e	0. 15	11	比較例
507	修飾ゼラチン 1f	0. 15	11	比較例
508	修飾ゼラチン 2a	0. 20	11	本発明
509	比較ゼラチン 1	0. 14	12	比較例
510	比較ゼラチン 1	0. 15	12	比較例

【 0 5 2 3 】

比較用の試料 5 0 1 及び 5 0 6、5 0 7、5 0 9、5 1 0 と本発明の試料 5 0 2 ～ 5 0 5、5 0 8 との比較から分かるように、本発明の修飾ゼラチンを添加す

ることにより、感光材料作製直後の感度を落とすことなく、かぶりが低減されていることが分かる。

【 0 5 2 4 】

(塗設時の性能悪化の評価)

前記の試料 5 0 1 ～ 5 1 0 において第 6 層の乳剤を各々 4 0 ℃ で溶解し 8 時間経時させた後に試料 5 0 1 ～ 5 1 0 と同様の塗布条件で試料 6 0 1 ～ 6 1 0 を作製した。上記と同様に連続ウェッジを通して 1 / 100 秒間露光を行いカラー現像処理を行った。処理後の試料を赤色フィルターで濃度測定し、感度はかぶり濃度プラス 0. 2 のシアン濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表示した。(試料 5 0 1 の感度を 1 0 0 とした。) また、試料 5 0 1 ～ 5 1 0 及び試料 6 0 1 ～ 6 1 0 の各試料のかぶり濃度プラス 0. 2 の濃度での R M S 粒状度を測定した。結果を表 1 0 に示す。

【 0 5 2 5 】

【表 1 0】

表 1 0

試料 No.	化 合 物	感材作製 直後感度	RMS (× 1000)	溶解経時 による RMS の増加	備 考
601	元ゼラチン A	84	16	5	比較例
602	修飾ゼラチン 1a	98	13	2	本発明
603	修飾ゼラチン 1b	98	12	2	本発明
604	修飾ゼラチン 1c	97	12	2	本発明
605	修飾ゼラチン 1d	97	13	2	本発明
606	修飾ゼラチン 1e	92	15	4	比較例
607	修飾ゼラチン 1f	81	17	6	比較例
608	修飾ゼラチン 2a	98	12	1	本発明
609	比較ゼラチン 1	65	18	6	比較例
610	比較ゼラチン 1	83	18	6	比較例

【 0 5 2 6 】

比較用の試料 6 0 1、6 0 7、6 0 9、6 1 0 と本発明の試料 6 0 2 ～ 2 0 5、6 0 8 との比較から分かるように、本発明の修飾ゼラチンを添加することにより特に、乳剤の溶解経時後の塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性

にも優れていることが分かる。

【0527】

実施例6：晶相制御剤を用いた平板状乳剤と本発明での修飾ゼラチンの効果を示す。

【0528】

[ハロゲン化銀乳剤Em-1～8の調製]

(Em-1の調製)

特開平10-43570号公報記載の容量0.5mLの混合器を用いて、下記のようにして平板粒子を調製した。この実施例では核形成も粒子成長も該混合器を用いて行う方法を示す。

【0529】

該混合器内に、0.021Mの硝酸銀水溶液500mLと、低分子量ゼラチン（平均分子量40,000）0.1質量%を含む0.028MのKBr水溶液500mLを連続的に20分間添加し、得られた乳剤を連続的に20℃に保持した反応容器に受け、1000mLの平板核乳剤を得た。その際該混合器の攪拌回転数は2000rpmであった（平板核形成）。

【0530】

平板核形成終了後、反応容器内の核乳剤をよく攪拌しながら、0.8MのKBr溶液36mLと(111)晶相制御剤(i)を0.06mmol含む10質量%のトリメリット化ゼラチンを300mL添加し、温度を上昇させ75℃にして20分間放置した後、1/50Mの(111)晶相制御剤(i)水溶液を50mL添加した（熟成）。

【0531】

その後再び該混合器内に、0.6Mの硝酸銀水溶液1000mLと、低分子量ゼラチン（平均分子量40,000）を50gとKIを3mol%含むKBr0.6Mの水溶液1000mLを56分間、一定流量で添加した。混合器で生成した微粒子乳剤は連続的に反応容器に添加された。その際、混合器の攪拌回転数は2000rpmであった。同時に、1/50Mの(111)晶相制御剤(i)水溶液100mLを一定流量で反応容器に添加した。反応容器の攪拌翼は、800rp

mで回転され、よく攪拌された。また、該微粒子乳剤を添加中、反応容器内の温度を75℃、pBr2.5で一定に保持した（成長）。

【0532】

粒子成長中、硝酸銀を70%添加した時点で6塩化イリジウム（IV）錯体を $8 \times 10^{-8} \text{ mol/mol}$ 銀添加しドーブした。さらに、粒子成長終了前にヘキサシアノ鉄（II）錯体水溶液が混合器に添加された。ヘキサシアノ鉄（II）錯体は粒子のシェル部3%（添加銀量換算で）に局所濃度で $3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol}$ 銀の濃度になるようにドーブした。

【0533】

粒子成長終了後、実施例1の元ゼラチン1を40g、硝酸カルシウムを60g、増感色素(i)を銀1molあたり2.4mmol添加し、75℃のまま40分間保持した（色素吸着）。

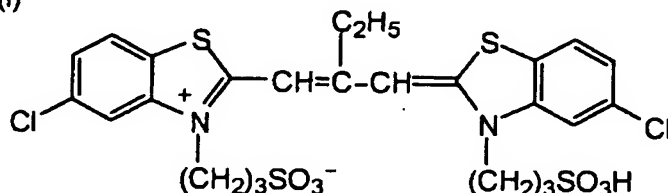
【0534】

その後、温度を35℃に降温し、通常のプロキュレーション法で水洗・脱塩を行った。水洗・脱塩後、再び50℃に昇温し、石灰処理骨ゼラチンを70g、濾過水100mLを加え乳剤の再分散を行い、NaOHとKBrを添加してpH6.5、pAg8.7に調整して、Em-1を得た。このようにして得られたEm-1に含まれる沃臭化銀（111）平板粒子の電子顕微鏡写真から、全投影面積の50%以上が円相当径3.3μm以上、粒子厚み0.030μm未満で、全粒子の平均円相当径は3.31μm、平均粒子厚みは0.030μmであった。また、全粒子の全投影面積に対する該沃臭化銀（111）平板粒子の投影面積の比率は97%以上であった。

【0535】

【化47】

増感色素 (i)



【 0 5 3 6 】

(E m - 2 ~ 8 の調製)

E m - 2 ~ 8 は、E m - 1 で粒子形成後に添加した元ゼラチン 1 を表 1 に記載の修飾ゼラチン 1 a ~ 1 f および比較ゼラチン 1 に各々置き換えて調製した。ゼラチンを置き換えても、E m - 2 ~ 8 に含まれる電子顕微鏡写真から求めた、全投影面積の 5 0 % 以上を占める沃臭化銀 (1 1 1) 平板粒子の円相当径および粒子厚みと、全粒子の平均円相当径と平均粒子厚みは E m - 1 と同等であった。

【 0 5 3 7 】

(粒子サイズ測定)

CPS Instruments社製ディスク遠心式粒度分布測定装置を用いて、E m - 1 ~ 8 に含まれる沃臭化銀 (1 1 1) 平板粒子の見かけのサイズを測定した。その結果を、E m - 1 に含まれる該平板粒子の見かけのサイズの体積加重平均値を 1 0 0 とした値で表 1 1 に示した。

【 0 5 3 8 】

【表 1 1】

表 1 1

乳剤No.	修飾ゼラチン	見かけの粒子サイズ	
Em-1	元ゼラチンA	100	比較例
Em-2	修飾ゼラチン1a	65	本発明
Em-3	修飾ゼラチン1b	64	本発明
Em-4	修飾ゼラチン1c	63	本発明
Em-5	修飾ゼラチン1d	65	本発明
Em-6	修飾ゼラチン1e	89	比較例
Em-7	修飾ゼラチン1f	96	比較例
Em-8	比較ゼラチン	102	比較例

【 0 5 3 9 】

表 1 1 に示す結果から明らかなように、粒子形成後の色素吸着時に本発明の修飾ゼラチン、即ち、4 - (5 - メルカプト - 1 - テトラゾリル) 安息香酸がゼラチン 1 0 0 g 当たり 0 . 2 ~ 1 . 0 m m o l 導入された石灰処理骨ゼラチンを用いた E m - 2 ~ 5 に含まれる臭化銀 (1 1 1) 平板粒子の見かけのサイズは、E

m-1 および Em-6~8 よりも小さい。一方、Em-1~8 に含まれる電子顕微鏡写真から求めた沃臭化銀 (111) 平板粒子の平均サイズ (平均円相当径と平均粒子厚み) には差がないので、ディスク遠心式粒度分布測定装置を用いて測定した該平板粒子の見かけのサイズが大きいことは、色素吸着時に発生した凝集により2つ以上の平板粒子が合着し、見かけ上体積的に大きな粒子として観測されていることを示す。したがって、本発明の修飾ゼラチンによって平板粒子の見かけのサイズが小さくなることは、即ち色素吸着時に発生する該平板粒子の凝集が改良されたことを示す。

【0540】

色素吸着時に発生する平板粒子の凝集の要因の一つは、平板粒子に吸着し、保護コロイドとして凝集防止の機能を果たしていたゼラチンが、増感色素が平板粒子に吸着する際に脱着することである。メルカプトアゾール基がハロゲン化銀粒子に強く吸着することが知られおり、本発明の修飾ゼラチンが該凝集防止に有効な理由は、ハロゲン化銀への吸着力が強く、増感色素の吸着によるゼラチンの脱着が低減されたためと考えられる。しかしながら、表11のEm-6~8の結果から明らかなように、ゼラチンに導入する吸着基数には適点がある。ゼラチンに導入する吸着基数が増加すれば、ゼラチン1分子当たりに複数の吸着基が導入される確率が高くなることが予想される。複数の吸着基を有する修飾ゼラチンが2つ以上の平板粒子にまたがって吸着すれば、平板粒子が架橋され、増感色素がゼラチンを脱着するのとは全く別の理由で、結果的に凝集が発生しやすい (架橋凝集が起きやすい) 状況になり、凝集防止に対して、ゼラチンに導入する吸着基数に適点が存在する理由であると考えられる。

【0541】

Em1~8をチオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、チオシアン酸カリウムを添加して最適に化学増感を行った。これら化学増感を施した各乳剤それぞれにゼラチン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えて、下塗層を有するトリアセチルセルロースフィルム支持体上に、ゼラチン、ポリメチルメタクリレート粒子、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩を含む保護層と共に押し出し法によりそれぞれ銀量 1 g/m^2 で塗布し、塗布試料701~7

08をそれぞれ得た。

【0542】

塗布試料701～708は、富士写真フイルム社製青色カットフィルターSC-50を用いてセンシトメトリー用露光（1秒）を光学楔を介して与えた後、下記の処方で得た現像液で、20℃、10分間現像した後、常法により停止、定着、水洗、乾燥し、光学濃度を測定した。カブリは、試料の最小光学濃度で求め、感度は、カブリ+0.1の光学濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数で評価し、塗布試料701の値を700とする相対値として示した。また、RMS粒状度は、カブリ+0.2の光学濃度で測定し、塗布試料701の値を100とする相対値として示した。Dmaxは試料の最大光学濃度で求めた。表12にこれらの結果を示した。

【0543】

現像液

メトール	2.5 g
Ｌ－アスコルビン酸	10.0 g
ナボックス	35.0 g
KBr	1.0 g

水を加えて1Lとし、pHを9.6に合わせる。

【0544】

【表12】

表 12

試料No.	修飾ゼラチン	感度	カブリ	D _{max}	RMS	
701	元ゼラチンA	100	0.15	1.1	100	比較例
702	修飾ゼラチン1a	115	0.13	1.5	78	本発明
703	修飾ゼラチン1b	117	0.13	1.5	76	本発明
704	修飾ゼラチン1c	119	0.13	1.5	72	本発明
705	修飾ゼラチン1d	118	0.13	1.5	75	本発明
706	修飾ゼラチン1e	104	0.15	1.2	93	比較例
707	修飾ゼラチン1f	99	0.15	1.1	99	比較例
708	比較ゼラチン	97	0.15	1.1	103	比較例

【 0 5 4 5 】

表 1 2 に示す結果から明らかなように、本発明の修飾ゼラチン（乾燥したゼラチン 1 0 0 g に対して 4 - (5 - メルカプト - 1 - テトラゾリル) 安息香酸が 0 . 2 ~ 1 . 0 m m o l 導入された修飾ゼラチン）を添加した乳剤を用いた塗布試料 7 0 2 ~ 7 0 5 は、比較乳剤を用いた塗布試料 7 0 1 および 7 0 6 ~ 7 0 8 と比較して、低カブリで感度が高く、かつ D_{max} が高い。また、RMS 粒状度も優れていた。これは、本発明の技術によって、増感色素を吸着させる際に発生する高アスペクト比の平板粒子の凝集が防止された結果を反映するものである。

【 0 5 4 6 】

乳剤 Em - 2 ~ 5 を最適に化学増感を施し、特開平 9 - 1 4 6 2 3 7 号公報の実施例 2 の試料 2 0 1 の第 6 層の乳剤として使用し、同実施例と同じ処理をしたところ、良好な結果を得た。

【 0 5 4 7 】

実施例 7 : 請求項 7 の平板状乳剤と本発明の修飾ゼラチンとの効果を示す。

【 0 5 4 8 】

(乳剤 A の調製 < { 1 0 0 } 塩化銀平板粒子 $Cub = 0 . 5 0 0 \mu m$ [AgCl] >)

反応容器に H_2O 1 . 7 リットル、実施例 1 の元ゼラチン 1 (メチオニン含率が約 $4 0 \times 1 0^{-6}$ モル / g であった) 3 5 . 5 g、塩化ナトリウム 1 . 4 g、硝酸 1 N 液 6 . 4 ml を入れ (pH は 4 . 5)、2 9 °C に恒温した。次に硝酸銀水溶液 (A - 1 液 : 硝酸銀 0 . 2 g / mL) と塩化ナトリウム水溶液 (M - 1 液 : 塩化ナトリウム 0 . 0 6 9 g / mL) とを激しく攪拌しながらを 6 8 . 2 mL / 分で 4 5 秒間添加した。その 2 分後に P - 2 液 (臭化カリウム : KBr 0 . 0 2 1 g / mL) を 1 8 6 cc / 分で 1 4 秒間添加した。また 3 分後に A - 2 液 (硝酸銀 0 . 4 g / mL) と M - 3 液 (塩化ナトリウム : 0 . 1 5 g / mL) を 3 4 mL / 分で 1 3 5 秒間、同時混合添加した。熟成過程として、1 分後、ゼラチン水溶液 G - 1 [H_2O 1 2 0 mL、ゼラチン 1 が 2 0 g、NaOH 1 N 液 7 mL、NaCl 1 . 7 g] を添加し、1 5 分間で 7 5 °C に昇温し、1 0 分間熟成した。次に成長過程として、A - 3 液 (硝酸銀 0 . 4 g / mL) を流速 5 . 0 mL / 分から 9 . 5 mL / 分へ直線的に

増加させながら 466 mL 添加し、その時 M-4 液（塩化ナトリウム：0.15 g/mL）を銀電位が 120 mV に保ちながら同時に添加した。更に、A-4 液（硝酸銀 0.4 g/mL）を流速 5.0 mL/分から 7.4 mL/分へ直線的に増加させながら 142 mL 添加し、同時に M-5 液（塩化ナトリウム：0.14 g/mL）を銀電位が 120 mV から 100 mV に直線的に減少するように同時に添加した。

【0549】

その後、40℃にて沈降水洗を行い脱塩を施した。ゼラチン 1 を 130 g 加え、乳剤を再分散させ、pH 6.0、pAg 7.0 とした。

【0550】

そして乳剤の一部を採取し、粒子のレプリカの電子顕微鏡写真像 (TEM 像) を観察した。それによると、全ハロゲン化銀粒子の投影面積計の 95.1% が主平面が {100} 面、アスペクト比 2 以上の平板状粒子であり、その平均粒径 $0.94 \mu\text{m}$ 、平均粒子厚 $0.180 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 5.1、平均隣接辺比率 1.15、立方体換算辺長 = $0.500 \mu\text{m}$ の粒子 A が得られた。

【0551】

（乳剤 B の調製：< {100} 塩化銀平板粒子 $\text{Cub} = 0.505 \mu\text{m}$ [AgCl₉₈.₆Br₁I_{0.4}] >）

乳剤 A の調製において、A-3 液を流速 5.0 mL/分から 9.5 mL/分へ直線的に増加させながら 459 mL 添加し、その時 M-4 液を銀電位が 120 mV に保ちながら同時に添加した。その後、A-4 液と P-7 液として 0.0067 モルの沃化銀を含む沃化銀微粒子乳剤を流速 5.0 mL/分から 7.4 mL/分へ直線的に増加させながらそれぞれ 142 mL 添加し、同時に M-5 液を銀電位が 120 mV から 100 mV に直線的に増加するように添加した。その後、A-5 液（硝酸銀 0.08 g/mL）と P-8 液（臭化カリウム 0.056 g/mL）を 35.5 mL/分で 1 分間添加した。その他は全く同様に乳剤 A の調製方法に従った。こうして得られた粒子 B は、全ハロゲン化銀粒子の投影面積計の 95.2% が主平面が {100} 面、アスペクト比 2 以上の平板状粒子であり、その平均粒径は $0.94 \mu\text{m}$ 、平均粒子厚 $0.185 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 5.1、平均隣接辺比率 1.14、立方体換算辺長 = $0.505 \mu\text{m}$ の粒子であった。

【0552】

(乳剤Cの調製：＜{111}塩化銀平板粒子 $Cub = 0.450 \mu m [AgCl]$ ＞)

反応容器に H_2O 1.2リットル、塩化ナトリウム1.0g及びゼラチン1を2.5g添加し、30℃に保たれた容器中に、攪拌しながら硝酸銀水溶液(B-1液：硝酸銀0.24g/mL)と塩化ナトリウム水溶液(N-1液：塩化ナトリウム0.083g/mLと不活性ゼラチン0.01g/mLとの混合物)とを激しく攪拌しながら75mL/分で1分間添加した。添加終了1分後に本発明の晶相制御剤(iii)を0.9ミリモル含む水溶液(K-1)20mLを添加した。更に1分後に実施例2のゼラチン2の10%水溶液(HG-1)340mLと塩化ナトリウム2.0gを添加した。次の25分間で反応容器の温度を55℃に昇温し55℃で30分間熟成した。成長過程として、B-2液(硝酸銀0.4g/mL)を524mLとN-2液(塩化ナトリウム0.17g/mL)451mLを27分間かけて加速された流量で添加した。この間、加速された流量で(硝酸銀添加量に比例)で晶相制御剤1を2.1ミリモル含む水溶液(K-2)285mLを同時に添加した。更に、B-3液(硝酸銀0.4g/mL)を流速10.0mL/分から15mL/分へ直線的に増加させながら142mL添加し、同時にN-3液(塩化ナトリウム0.14g/mL)を銀電位が100mVから85mVに直線的に減少するように同時に添加した。

【0553】

その後30℃にて沈降水洗を行い、脱塩を施した。更にゼラチン1を130g加え、pH6.3、pAg7.2に調整した。こうして得られた乳剤Cは全投影面積の98.2%以上が、主平面が{111}面のアスペクト2以上の平板粒子であり、その平均粒径は $0.97 \mu m$ 、平均粒子厚 $0.123 \mu m$ 、平均アスペクト比7.2、立方体換算辺長 $= 0.450 \mu m$ の粒子の粒子であった。

【0554】

(乳剤Dの調製：＜{111}塩化銀平板粒子 $Cub = 0.452 \mu m [AgCl_{98.6}Br_{1.4}]$ ＞)

乳剤Dの調製において、B-2液を516mLとN-2液445mLを27分間か

けて加速された流量で添加した。この間、加速された流量で（硝酸銀添加量に比例）でK-2液280mLを同時に添加した。更に、B-3液とP-7液を流速10.0mL/分から15mL/分へ直線的に増加させながら142mL添加し、同時にN-3液を銀電位が100mVから85mVに直線的に減少するように同時に添加した。その後、B-4液（硝酸銀0.08g/mL）とP-8液を35.5mL/分で1分間添加した。その他は全く同様に乳剤Gの調製方法に従った。こうして得られた粒子Dは、全ハロゲン化銀粒子の投影面積計の97.6%が主平面が{111}面、アスペクト比2以上の平板状粒子であり、その平均粒径は0.92 μ m、平均粒子厚0.139 μ m、平均アスペクト比6.7、立方体換算辺長=0.452 μ mの粒子であった。

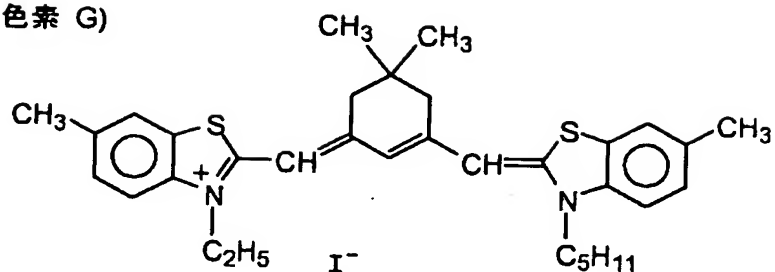
【0555】

上記の乳剤A～Dの化学増感及び分光増感について説明する。これらの乳剤は全て金増感剤（コロイド状硫化金） 9.6×10^{-5} モル/モルAg、赤感性分光増感色素G及びHを合計で 1.7×10^{-4} モル/モルAgを添加し、60℃にて最適に化学増感及び分光増感し、さらに1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール 5.9×10^{-4} モル/モルAgを添加して調製した。

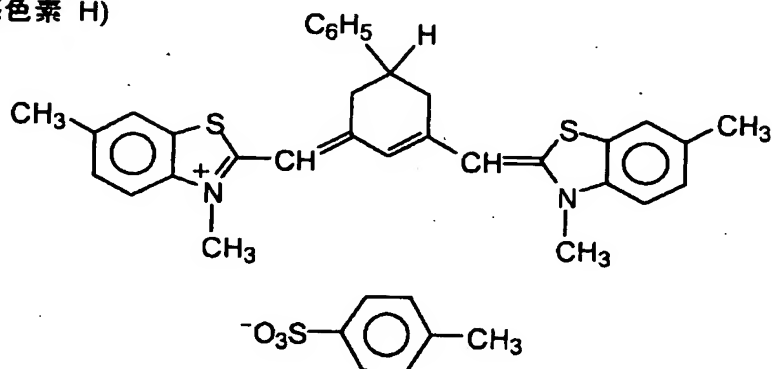
【0556】

【化 4 8】

(増感色素 G)



(増感色素 H)



【0 5 5 7】

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料 8 0 1 を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0 5 5 8】

第一層塗布液調製

イエローカプラー (E x Y) 5 7 g、色像安定剤 (C p e - 1) 7 g、色像安定剤 (C p e - 2) 4 g、色像安定剤 (C p e - 3) 7 g、色像安定剤 (C p e - 8) 2 g を溶媒 (S o l v - 1) 2 1 g 及び酢酸エチル 8 0 m l に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 2 3. 5 質量%ゼラチン水溶液 2 2 0 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 9 0 0 g の乳化分散物 A を調製した。

【0559】

一方、前記乳化分散物Aと乳剤Aとを混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

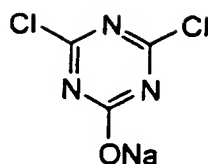
【0560】

第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (Ha-1)、(Ha-2)、(Ha-3) を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が 15.0 mg/m^2 、 60.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

【0561】

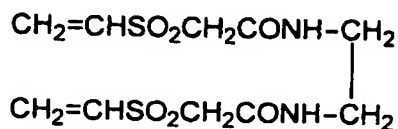
【化 4 9】

(Ha-1) 硬膜剤

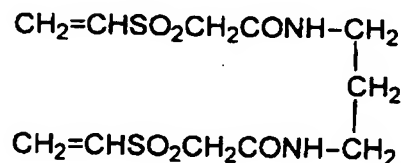


(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

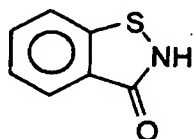
(Ha-2) 硬膜剤 (HA-25)



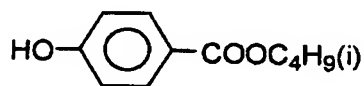
(Ha-3) 硬膜剤



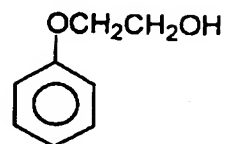
(Ab-1) 防腐剤



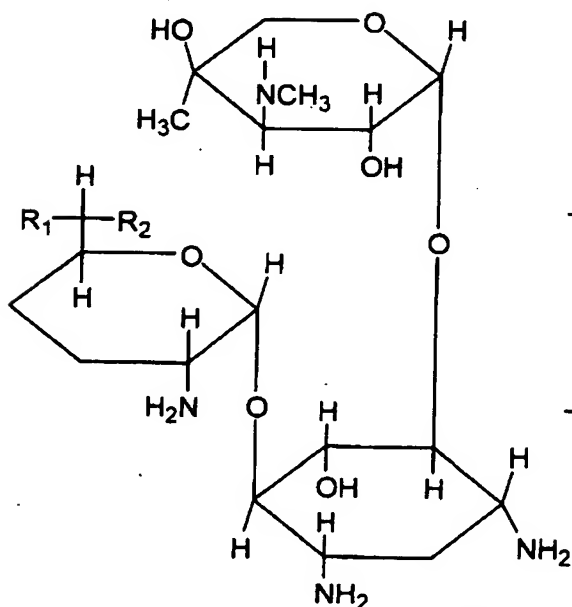
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	-CH ₃	-NHCH ₃
b	-CH ₃	-NH ₂
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHCH ₃

a, b, c, d の 1: 1: 1: 1 混合物(モル比)

【0562】

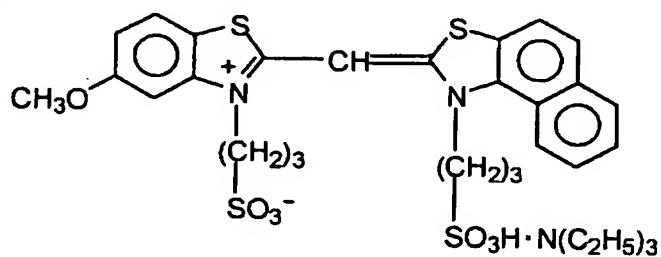
各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

【0563】

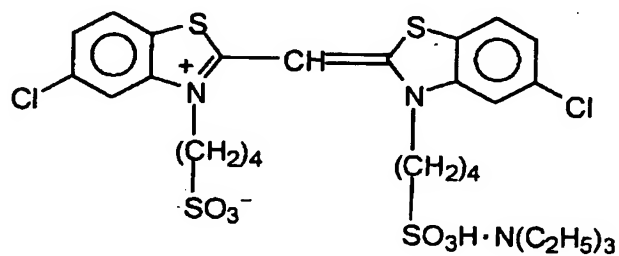
青感性乳剤層

【化50】

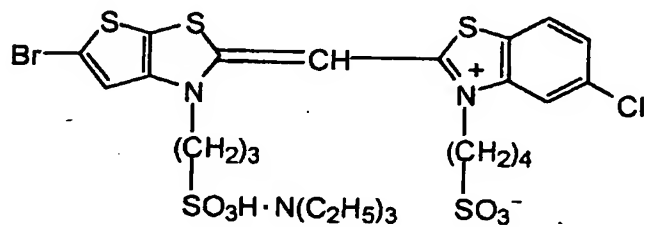
増感色素 A



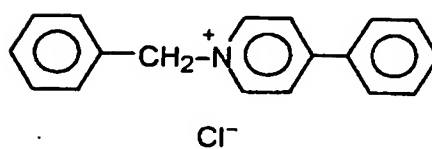
増感色素 B



増感色素 C



晶癖制御剤 1



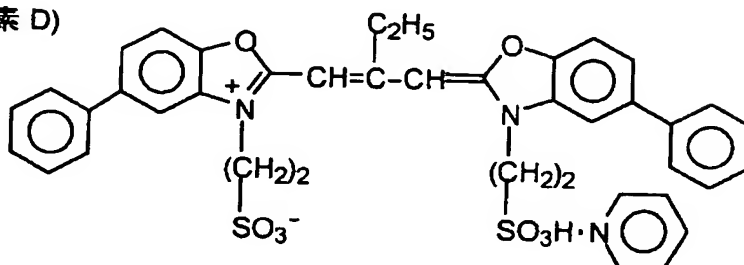
【0564】

(増感色素AおよびCをそれぞれハロゲン化銀1モル当り 0.42×10^{-4} モル添加した。また、増感色素Bは、ハロゲン化銀1モル当り 3.4×10^{-4} モル添加した。)

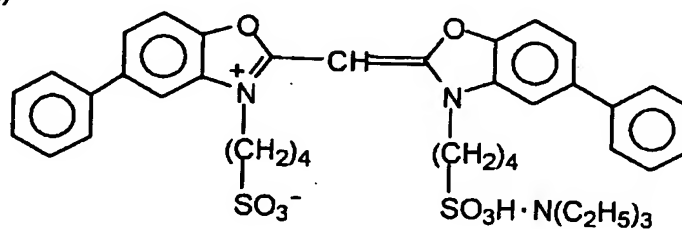
緑感性乳剤層

【化51】

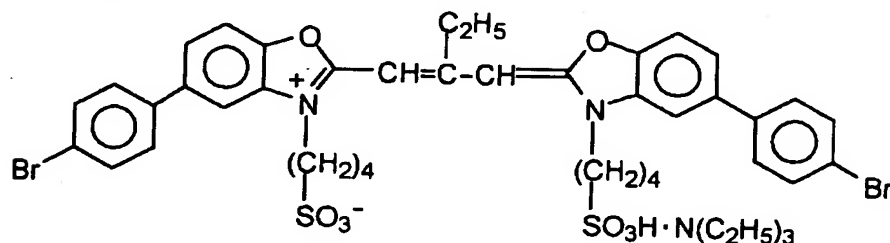
(増感色素 D)



(増感色素 E)



(増感色素 F)



【0565】

(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤Fに対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤Gに対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。)

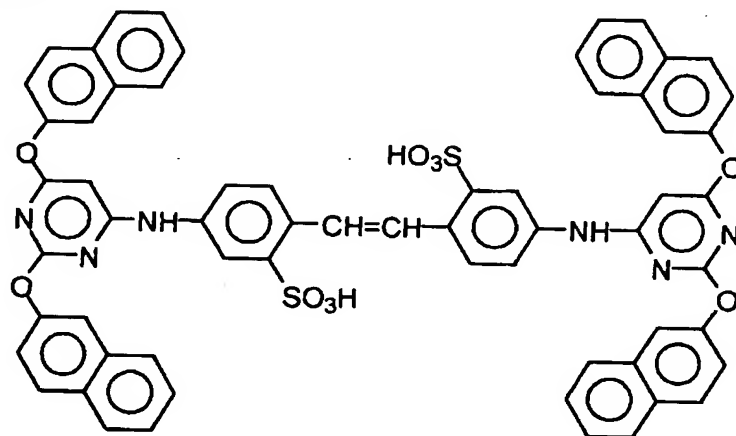
赤感性乳剤層

(増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、小サイズ乳剤Hに対して 1.1×10^{-4} モル添加した。)

さらに、以下の化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。)

【化52】

(化合物I)



【0566】

また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り 3.3×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。

【0567】

さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。

【0568】

また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。

【0569】

また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量比1：1、平均分子量200000～400000）を 0.05 g/m^2 を添加した。

【0570】

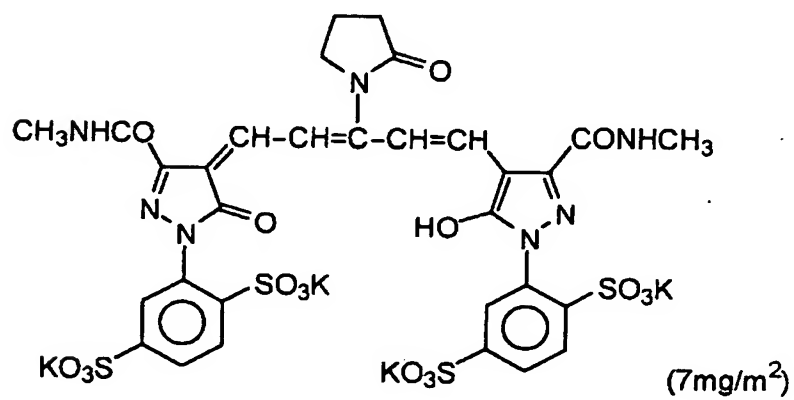
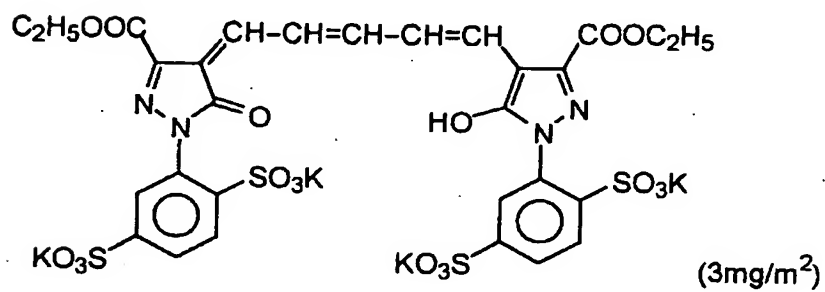
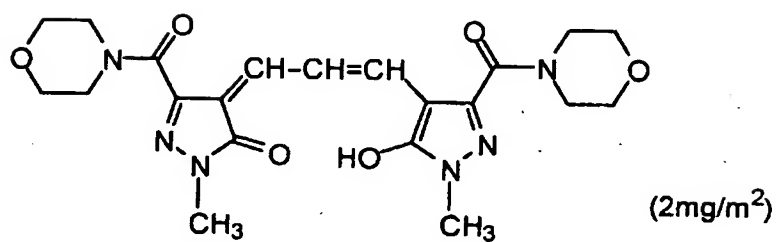
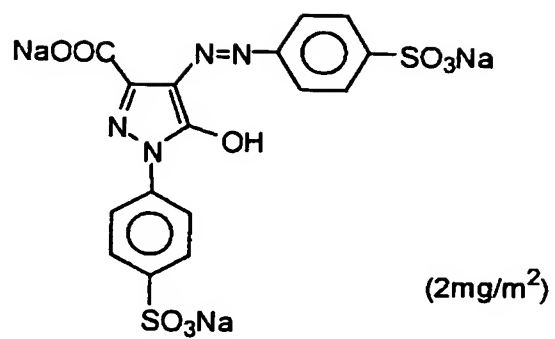
また第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。

【0571】

また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0572】

【化 53】



【0573】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m^2) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

【0574】

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率16質量%、 ZnO ; 含有率4質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率0.03質量%)、青味染料 (群青) を含む]

第一層 (青感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤E (立方体、平均粒子サイズ $0.74 \mu\text{m}$ で、粒子サイズ分布の変動係数は0.08であり、臭化銀0.3モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた乳剤)

ゼラチン	0.24
イエローカプラー (ExY)	1.25
色像安定剤 (Cpe-1)	0.57
色像安定剤 (Cpe-2)	0.07
色像安定剤 (Cpe-3)	0.04
色像安定剤 (Cpe-8)	0.07
色像安定剤 (Cpe-8)	0.02
溶媒 (Solv-1)	0.21。

【0575】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤 (Cpe-4)	0.09
色像安定剤 (Cpe-5)	0.018
色像安定剤 (Cpe-6)	0.13
色像安定剤 (Cpe-7)	0.01
混色防止剤 (Cpe-19)	0.02
溶媒 (Solv-1)	0.06

溶媒 (S o l v - 2)

0. 2 2.

【 0 5 7 6 】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩沃臭化銀乳剤 (金硫黄増感された立方体、平均粒子サイズ $0.45 \mu\text{m}$ の大
サイズ乳剤 F と $0.35 \mu\text{m}$ の小サイズ乳剤 G との 1 : 3 混合物 (銀モル比)。
粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ 0.10 と 0.08。各サイズ乳剤とも沃
化銀 0.15 モル% を粒子表面近傍に含有し、臭化銀 0.4 モル% を粒子表面に
局在含有させた)

ゼラチン

0. 1 4

マゼンタカプラー (E x M)

1. 3 6

紫外線吸収剤 (U V - A)

0. 1 5

色像安定剤 (C p e - 2)

0. 1 4

色像安定剤 (C p e - 4)

0. 0 2

色像安定剤 (C p e - 6)

0. 0 0 2

色像安定剤 (C p e - 8)

0. 0 9

色像安定剤 (C p e - 9)

0. 0 2

色像安定剤 (C p e - 1 0)

0. 0 3

色像安定剤 (C p e - 1 1)

0. 0 1

溶媒 (S o l v - 3)

0. 0 0 0 1

溶媒 (S o l v - 4)

0. 1 1

溶媒 (S o l v - 5)

0. 2 2

【 0 5 7 7 】

0. 2 0.

第四層 (混色防止層)

ゼラチン

0. 7 1

混色防止層 (C p e - 4)

0. 0 6

色像安定剤 (C p e - 5)

0. 0 1 3

色像安定剤 (C p e - 6)

0. 1 0

色像安定剤 (C p e - 7)

0. 0 0 7

混色防止剤 (C p e - 19)	0.02
溶媒 (S o l v - 1)	0.04
溶媒 (S o l v - 2)	0.16。

【0578】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩沃臭化銀乳剤 (乳剤Aと、金硫黄増感された立方体、平均粒子サイズ0.3 μm の小サイズ乳剤Hとの5:5混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。乳剤Hは沃化銀0.1モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.8モル%を粒子表面に局在含有させた)

	0.12
ゼラチン	1.11
シアンカプラー (E x C - a)	0.13
シアンカプラー (E x C - b)	0.03
色像安定剤 (C p e - 1)	0.05
色像安定剤 (C p e - 6)	0.06
色像安定剤 (C p e - 7)	0.02
色像安定剤 (C p e - 9)	0.04
色像安定剤 (C p e - 10)	0.01
色像安定剤 (C p e - 14)	0.01
色像安定剤 (C p e - 15)	0.12
色像安定剤 (C p e - 16)	0.03
色像安定剤 (C p e - 17)	0.09
色像安定剤 (C p e - 18)	0.07
溶媒 (S o l v - 5)	0.15
溶媒 (S o l v - 8)	0.05。

【0579】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0.46
紫外線吸収剤 (U V - B)	0.25

紫外線吸収剤 (UV-C)	0. 2 0
化合物 (S 1 - 4)	0. 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0. 2 5。

【 0 5 8 0 】

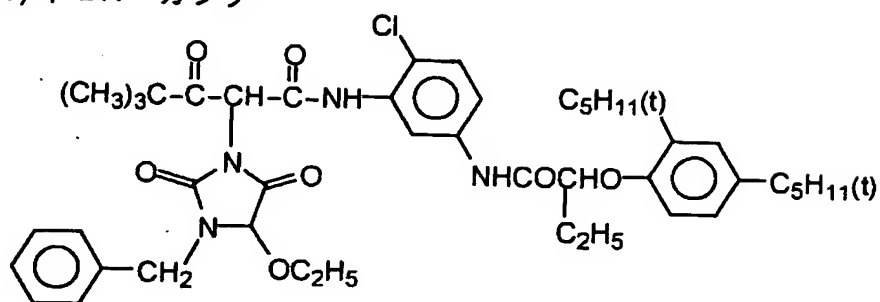
第七層 (保護層)

ゼラチン	1. 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0. 0 4
流動パラフィン	0. 0 2
界面活性剤 (C p e - 1 3)	0. 0 1。

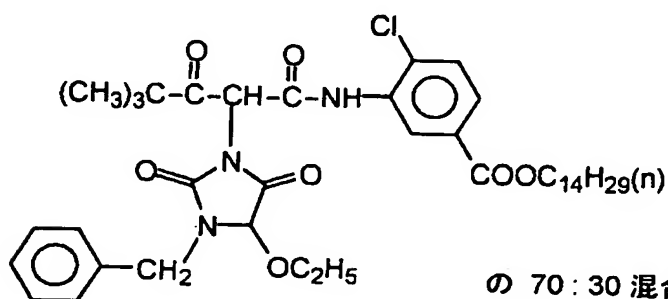
【 0 5 8 1 】

【化 5 4】

(ExY) イエローカブラー

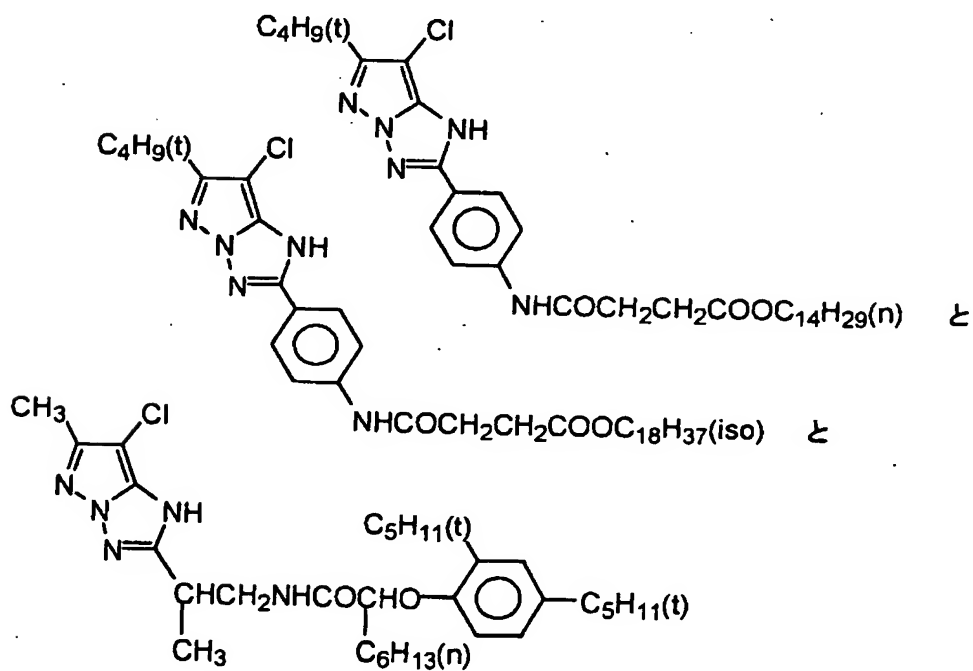


と



の 70 : 30 混合物 (モル比)

(ExM) マゼンタカブラー

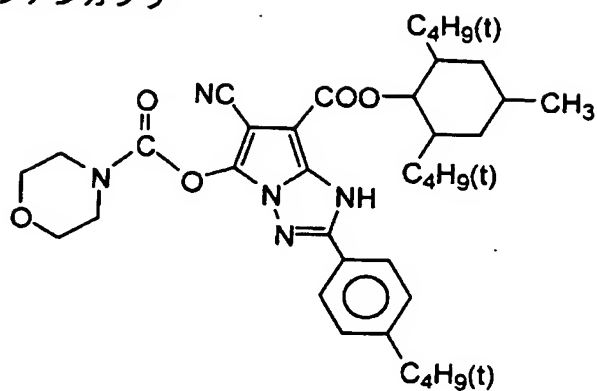


の 40 : 40 : 20 混合物 (モル比)

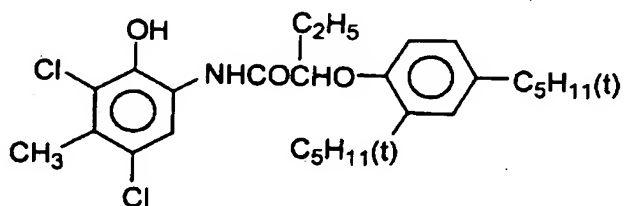
【 0 5 8 2】

【化 5 5】

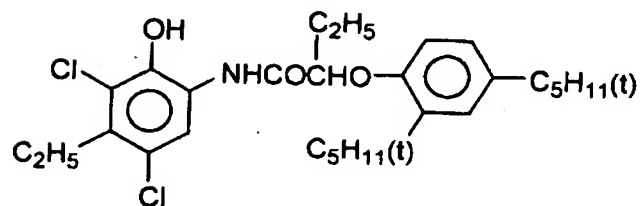
(ExC-a) シアンカプラー



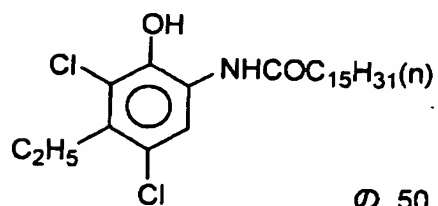
(ExC-b) シアンカプラー



と



と

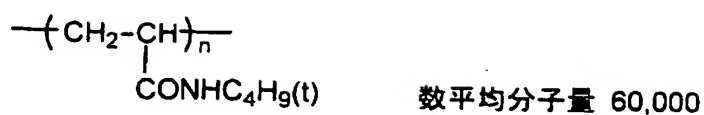


の 50 : 25 : 25 混合物 (モル比)

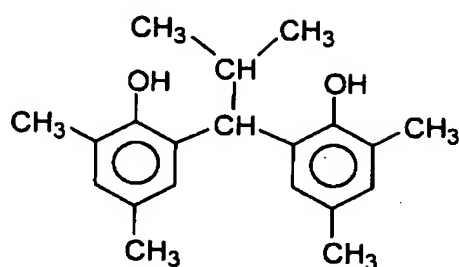
【 0 5 8 3 】

【化 5 6】

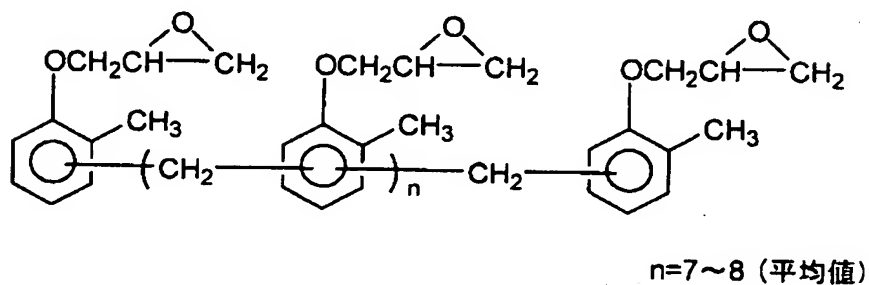
(Cpe-1) 色像安定剂



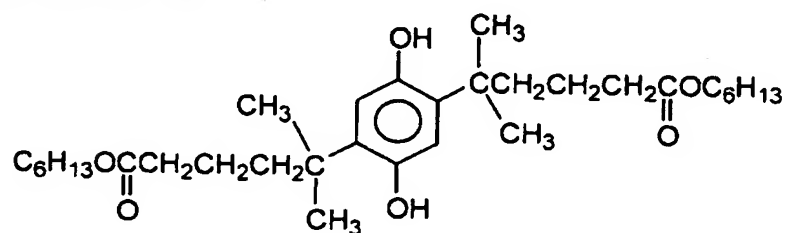
(Cpe-2) 色像安定剂



(Cpe-3) 色像安定剂



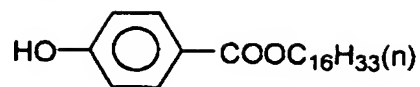
(Cpe-4) 混色防止剂



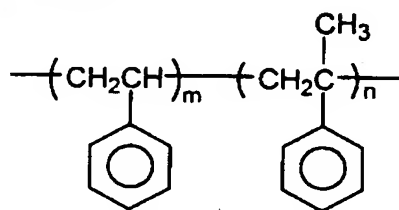
【0 5 8 4】

【化 57】

(Cpe-5) 色像安定剂

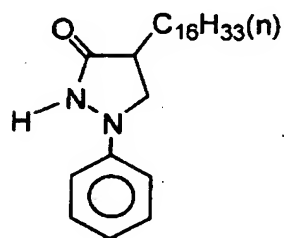


(Cpe-6) 色像安定剂

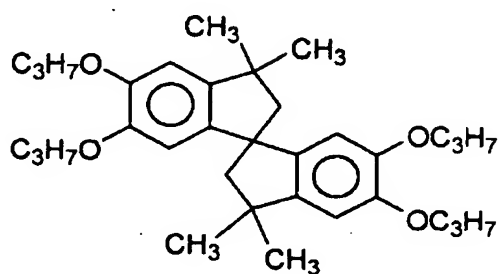


数平均分子量 600
m / n = 10 / 90

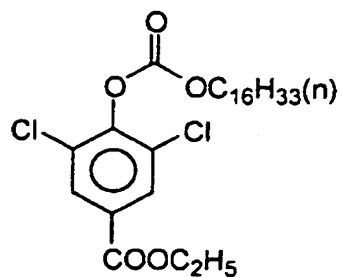
(Cpe-7) 色像安定剂



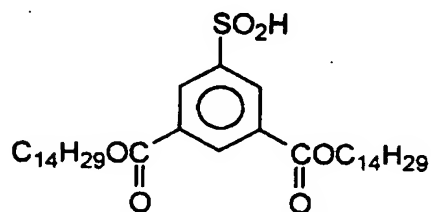
(Cpe-8) 色像安定剂



(Cpe-9) 色像安定剂

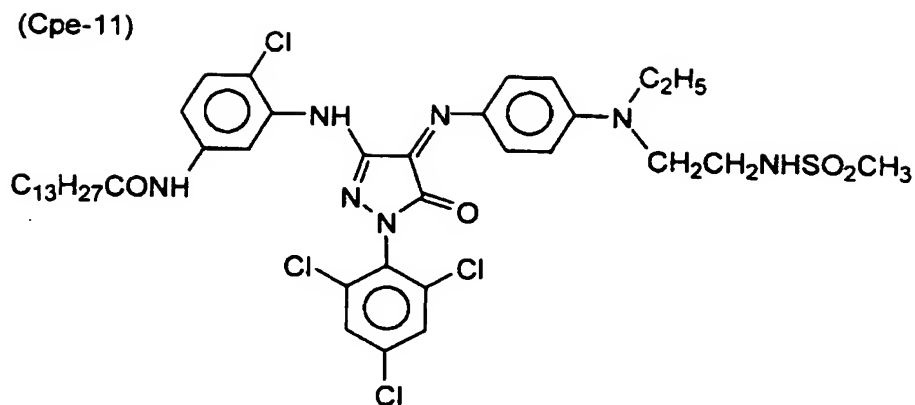


(Cpe-10) 色像安定剂

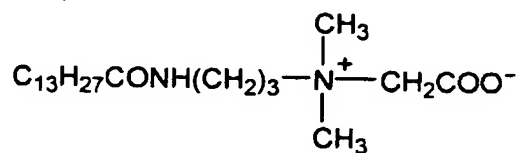
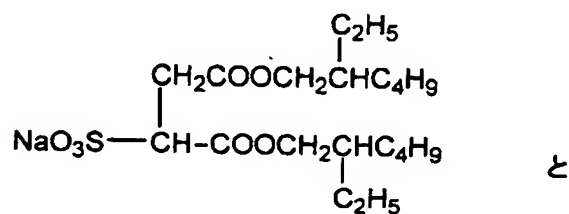


【0585】

【化 58】



(Cpe-13) 界面活性剤

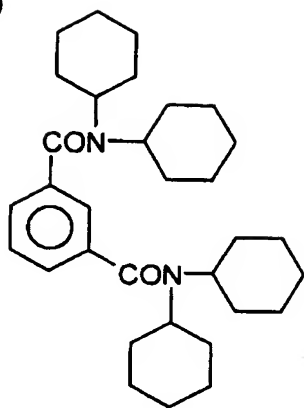


の 7:3 混合物(モル比)

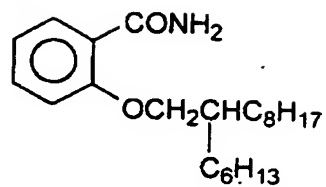
【0586】

【化 5 9】

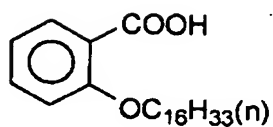
(Cpe-14)



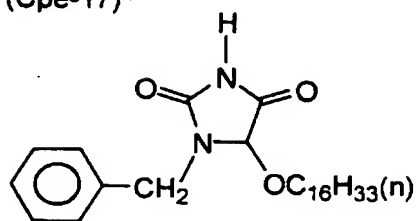
(Cpe-15)



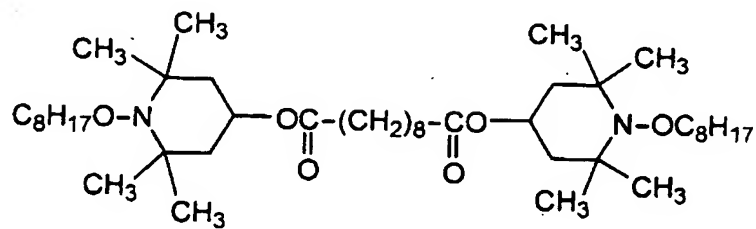
(Cpe-16)



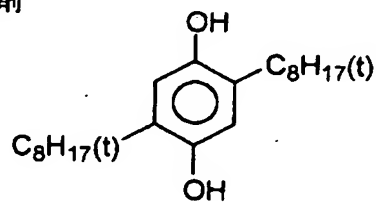
(Cpe-17)



(Cpe-18)



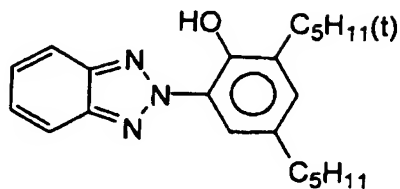
(Cpe-19) 混色防止剤



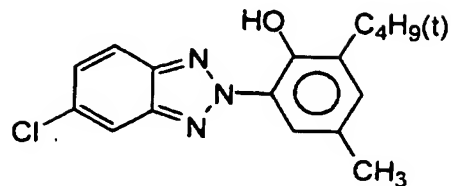
【 0 5 8 7】

【化 6 0】

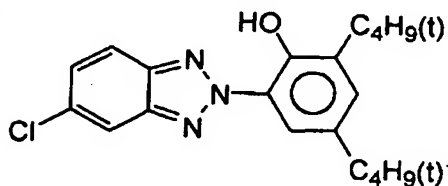
(UVa-1) 紫外線吸収剤



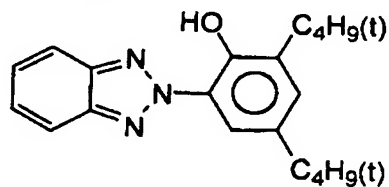
(UVa-2) 紫外線吸収剤



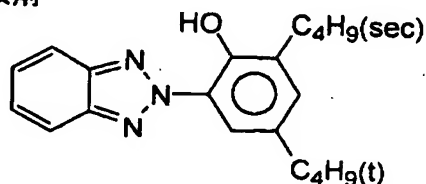
(UVa-3) 紫外線吸収剤



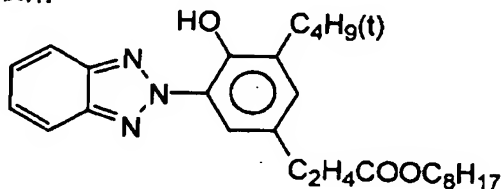
(UVa-4) 紫外線吸収剤



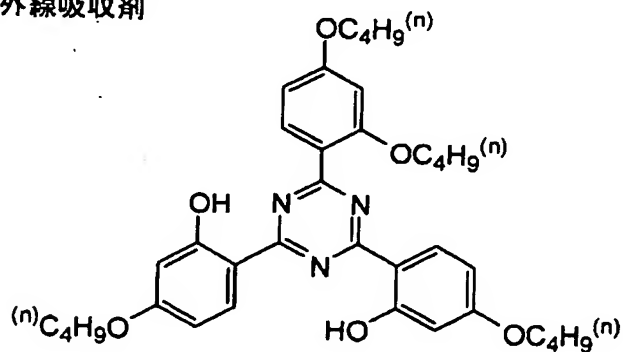
(UVa-5) 紫外線吸収剤



(UVa-6) 紫外線吸収剤



(UVa-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UVa-1/ UVa-2/ UVa-3/ UVa-4 = 4/ 2/ 2/ 3 の混合物 (質量比)

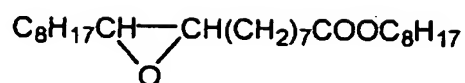
UV-B : UVa-1/ UVa-2/ UVa-3/ UVa-4/ UVa-5/ UVa-6 = 9/ 3/ 3/ 4/ 5/ 3 の混合物 (質量比)

UV-C : UVa-2/ UVa-3/ UVa-6/ UVa-7 = 1/ 1/ 1/ 2 の混合物 (質量比)

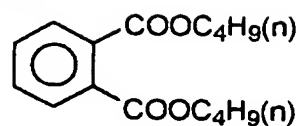
【 0 5 8 8 】

【化 6 1】

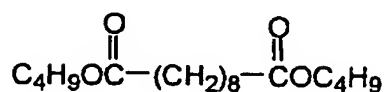
(Solv-1)



(Solv-2)



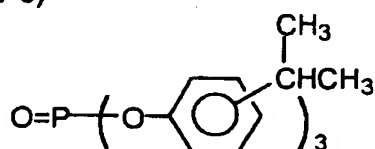
(Solv-3)



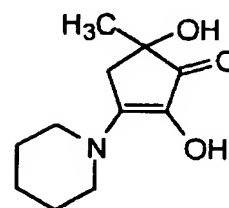
(Solv-4)



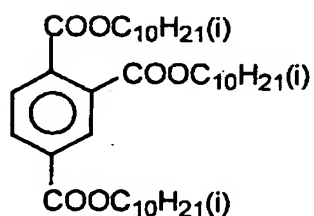
(Solv-5)



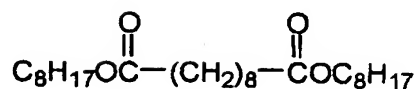
(S1-4)



(Solv-7)



(Solv-8)



【 0 5 8 9】

(試料 8 0 2 ~ 8 0 4 の作製)

同様にして試料 8 0 1 の乳剤 A に同じ銀量となるように、乳剤 B ~ D に変更した試料 8 0 2 ~ 8 0 4 を作製した。

【 0 5 9 0】

これらの試料 8 0 1 ~ 8 0 4 を 1 2 7 m m 巾のロール状に加工し、富士写真フ

イルム（株）製ミニラボプリンタープロセッサー P P 1 2 5 8 A R を用いてセンシトメトリー用の階調露光を与えた。S P - 1 フィルターを装着し 5 秒間露光した。特開 2 0 0 1 - 4 2 4 8 1 号の実施例 1 に記載の処理工程及び処理液を用いて発色現像処理を行った。

【 0 5 9 1 】

[塗設時の粒子凝集による粒状性悪化の評価]

(試料 8 1 1 ~ 8 1 4 の作製)

前記の試料 8 0 1 ないし 8 0 4 において第五層の乳剤を各々 4 0 ° C で溶解し 8 時間経時させた後に、同様の塗布条件で試料 8 1 1 ~ 8 1 4 を作製した。

【 0 5 9 2 】

(試料 8 2 1 ~ 8 2 4 の作製)

乳剤 A ~ D において、沈降水洗及び脱塩後のゼラチン 1 のうち 3 0 g を本発明の修飾ゼラチン 1 c に置き換える以外は同様にして各々乳剤 A ' ~ D ' を調製した。

【 0 5 9 3 】

これらの乳剤 A ' ~ D ' を同様にして、試料 8 0 1 の乳剤 A と同じ銀量となるように、乳剤 A ' ~ D ' に変更し、第五層の乳剤を各々 4 0 ° C で溶解し 8 時間経時させた後に、試料 8 0 5 ~ 8 0 8 を作製した。

【 0 5 9 4 】

平板状粒子の凝集防止効果の評価について説明する。

【 0 5 9 5 】

上記試料 8 1 1 ~ 8 1 4 および試料 8 2 1 ~ 8 2 4 の多層感光材料の断面を走査型電子顕微鏡にて撮影し、その第五層の平板状粒子の分散性を観察して評価を行った。上記断面写真を倍率 3 0 0 0 倍で撮影し、5 視野以上の断面写真から 1 視野当たり平均凝集体個数を求めた。ここで凝集体とは 3 つ以上の該平板状粒子の主表面同士が密着した状態である。

【 0 5 9 6 】

本発明の修飾ゼラチンを用いた試料 8 2 1 ~ 8 2 4 では試料 8 1 1 ~ 8 1 4 に比べて明らかに凝集体の個数が減少した。

【 0 5 9 7 】

【発明の効果】

本発明によれば高感度で、経時による写真性変動の少ない優れた乳剤ハロゲン化銀及び感光材料を提供することができる。特に、本発明の修飾ゼラチンは乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果があり、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性にも優れたハロゲン化銀乳剤の調製が可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平板状ハロゲン化銀乳剤の凝集を抑制することができる修飾ゼラチンを提供すること。また、この修飾基を導入したゼラチンを用い、高感度でかつ粒状性に優れ、経時による写真性変動の少ないハロゲン化銀写真乳剤及びこれを含むハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 (A)ゼラチンと、(B)メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成し得る化合物と、を反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン100g当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であることを特徴とする修飾ゼラチン、これを用いたハロゲン化銀写真乳剤および写真感光材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-310289
受付番号	50101483304
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 13 年 10 月 11 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 210 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100058479
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

【氏名又は名称】	鈴江 武彦
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100084618
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

【氏名又は名称】	村松 貞男
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100068814
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

【氏名又は名称】	坪井 淳
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100092196
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

【氏名又は名称】	橋本 良郎
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100091351
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 河野 哲
【選任した代理人】
【識別番号】 100088683
【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮内外
国特許法律事務所内
【氏名又は名称】 中村 誠

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社